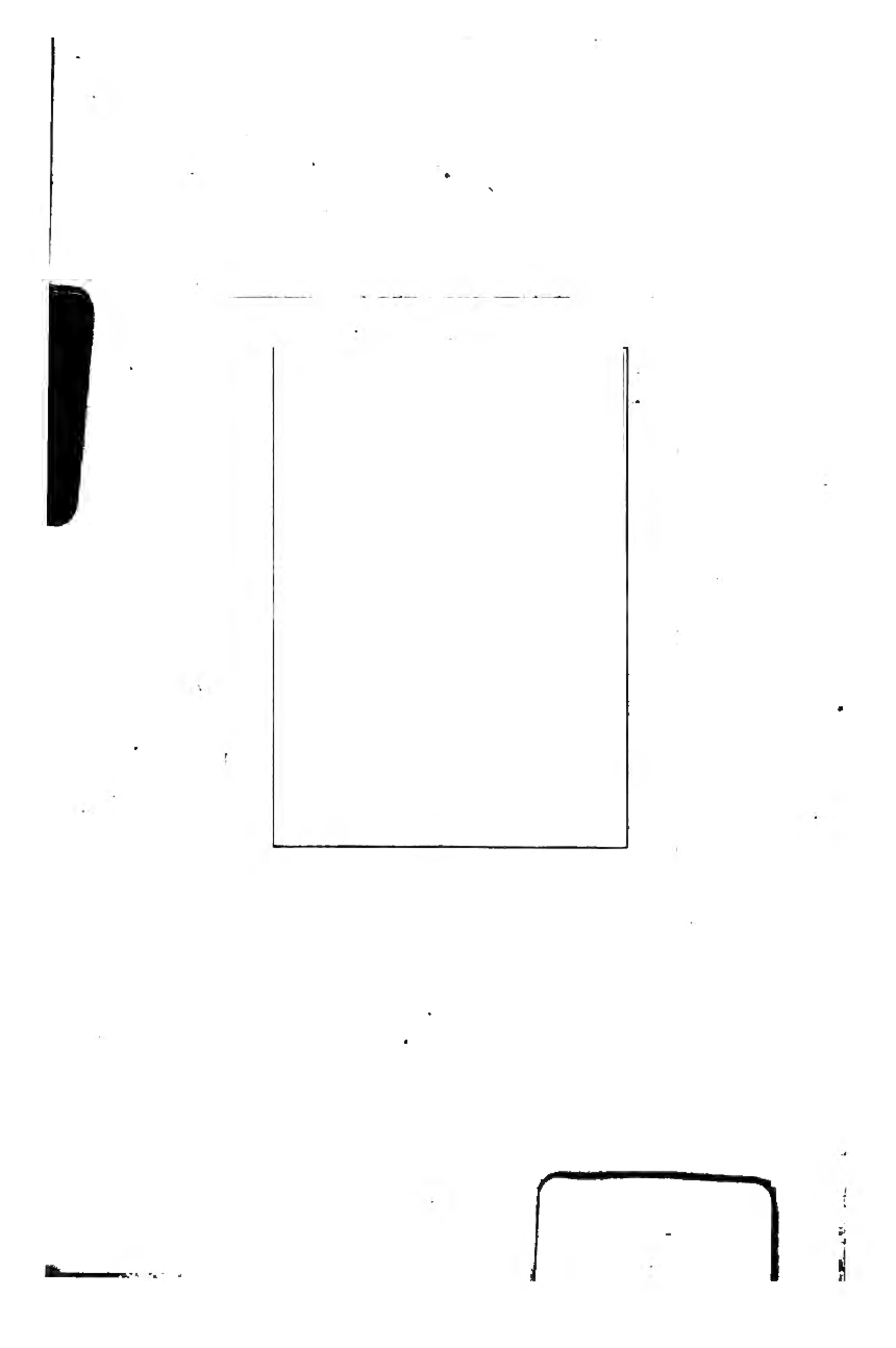






JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1901.

XLVII. Jahrgang oder Neue Folge XXXII. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

---

1. Abtheilung: Unorganischer Theil.

Mit 230 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1902.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 5 bis 174.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 175 bis 315).

III. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Kalk.

(Seite 316 bis 405.)

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 406 bis 539.)

V. Gruppe.

Apparate u. dgl.

(Seite 540 bis 568.)



Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Zeitschrift	Abkürzung
Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Archives de pharmacie	*Arch. ph.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie	*Beibl. Phys.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Berghzg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
— der österr. Gesellschaft z. Förder. d. chem. Industrie	*Ber. österr.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	*C. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	*Chem. Zft.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*

Deutsche Bierbrauer	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gasmotorentechnik (Berlin)	*Gasmot.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— of Gaslighting	*J. Gaslight.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Oesterr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*

Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Oesterr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— de chimie analytique appliquée (Paris)	*Rev. anal.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
— für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*

Zeitschrift	(allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
—	für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
—	für die gesammte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
—	für die gesammte Textilindustrie	*Z. Textil.*
—	für comprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
—	für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
—	des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
—	des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
—	für praktische Geologie	*Z. Geol.*
—	der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
—	für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
—	für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	*Z. Unters.*

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

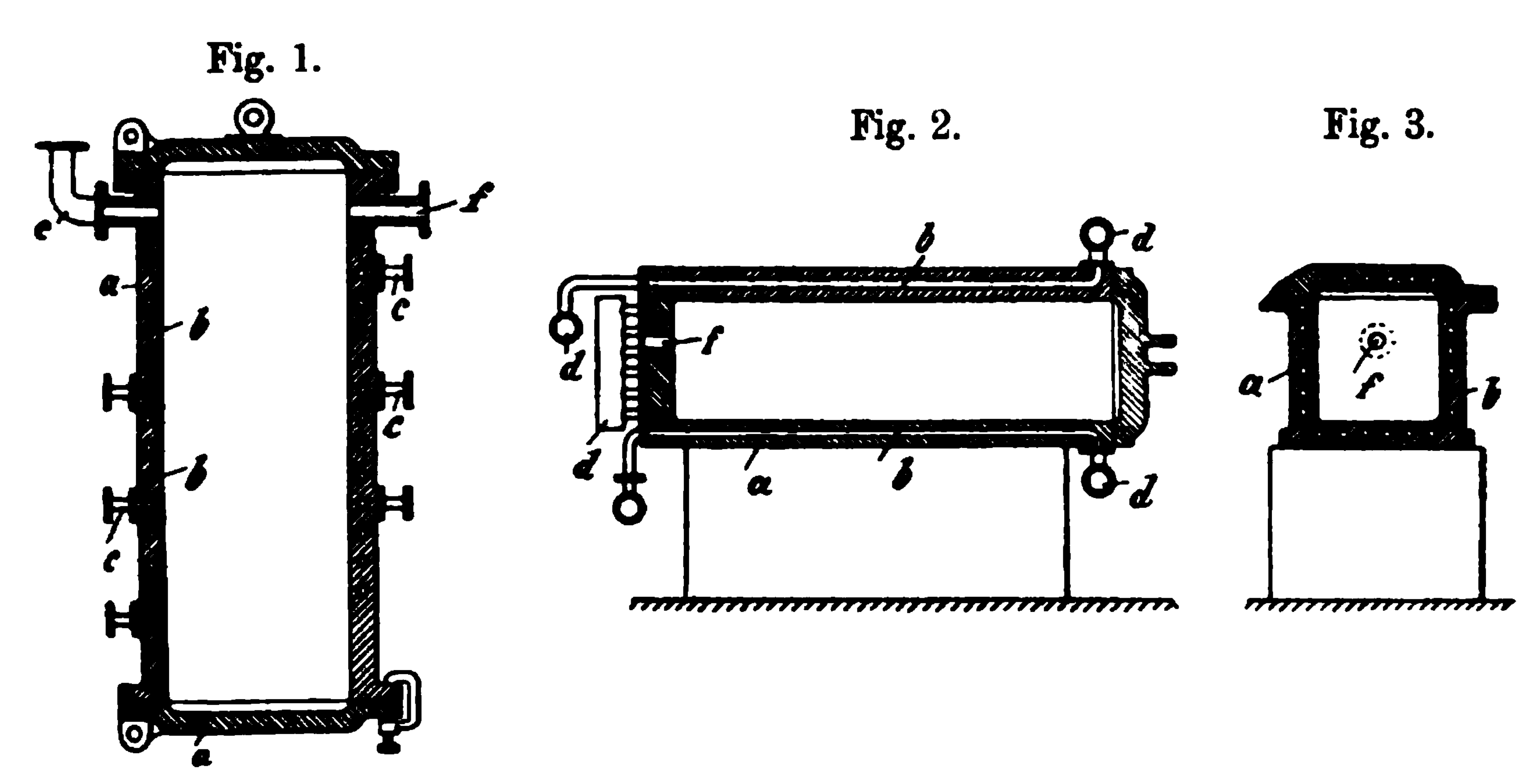
Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

Zur Gewinnung fester Holzkohle soll nach Th. u. A. Frederking (D. R. P. Nr. 119 656) die in der Retorte zurückbleibende Kohle durch Pressluft zusammengepresst werden. Nach Einfüllen von Holz u. dgl. in die Retorte *a* (Fig. 1 bis 3), welche stehend oder liegend angeordnet sein kann, wird Dampf in die in den Wandungen der Retorte

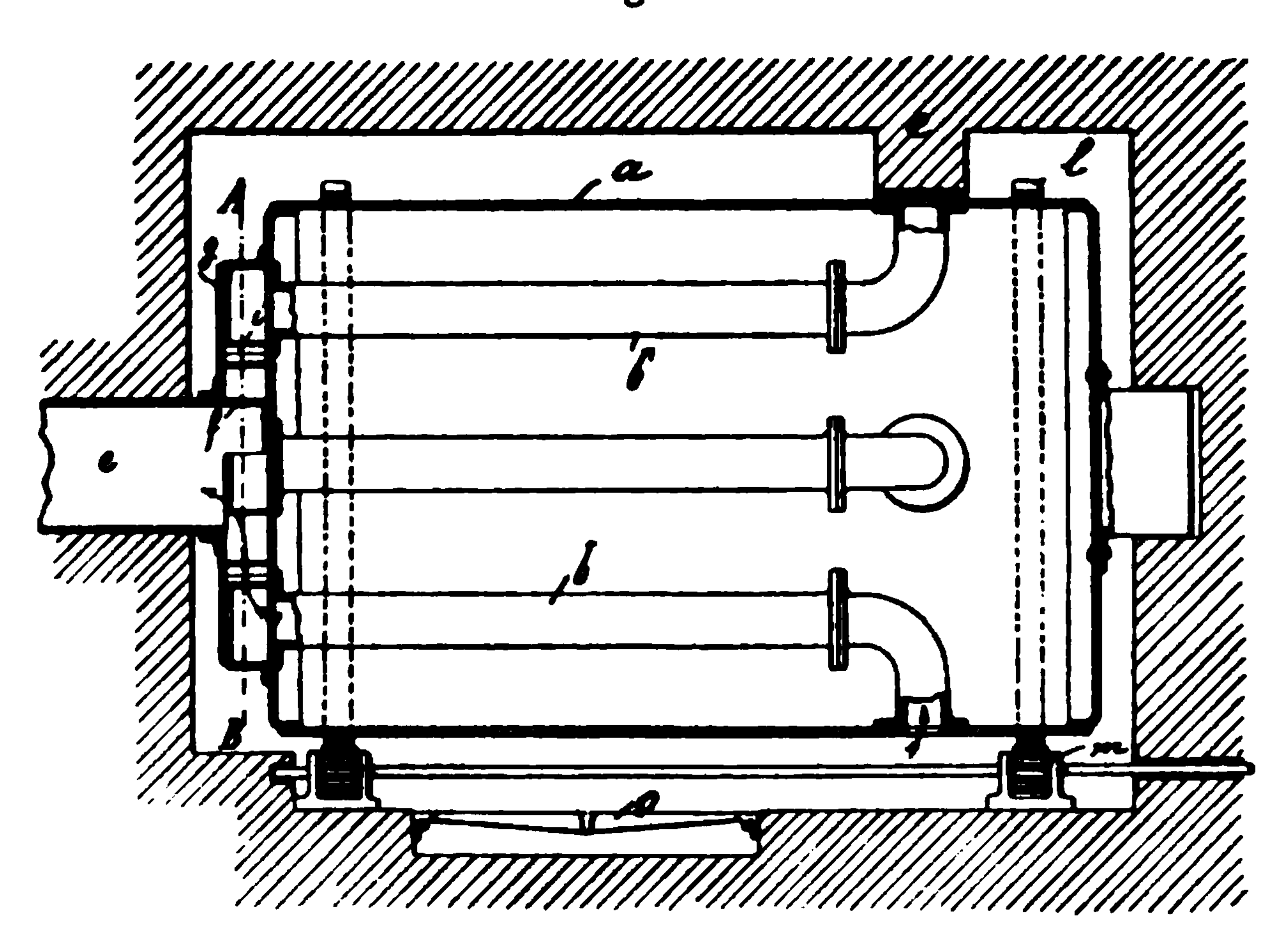


angeordneten bez. eingegossenen Röhren *b* eingelassen. Die Rohre *b* sind spiralförmig in den Wandungen angeordnet, so dass einzelne Theile der Retorte nach Belieben beheizt oder gekühlt werden können. Die in den verschiedenen Höhenlagen der Retorte *a* angebrachten Stutzen *c* dienen als Einlass bez. Auslass des Heiz- bez. Kühlmittels für die einzelnen Rohrsysteme. Bei den Retorten liegender Anordnung sind in den Wandungen derselben Rohrbündel *b*, d. h. verschiedene die ganze Länge der Retorte durchziehende Rohrsysteme für sich getrennt angeordnet und die Aus- und Einlassöffnungen der Rohre jedes einzelnen Systems durch je ein gemeinschaftliches Rohr verbunden. Hierdurch wird es ermöglicht, dass die einzelnen Rohrsysteme und in Folge dessen auch die einzelnen

Theile der Retorte unabhängig von einander mit Hilfe der erforderlichen Ventile bez. Hähne beheizt und gekühlt werden können. In jedem der eingegossenen bez. eingelegten Rohrsysteme kann die Temperatur sowohl durch das Dampfeintrittsventil als auch durch Ausschalten eines oder mehrerer Theilsysteme und auch durch Einlassen von Kühlmittel nach jeder Richtung geregelt werden, wodurch eine Ueberhitzung des in der Retorte befindlichen Materials ausgeschlossen ist. Ist der Destillationsprocess in der Retorte beendet, so wird sofort die Oeffnung *e*, welche zum Abzug der bei der Destillation aus Holz u. s. w. entstehenden Gase dient, geschlossen, so dass keine Luft in die Retorte eintreten kann und das Heizmittel absperrt. Darauf werden dieselben Rohre, welche bis dahin zur Beheizung dienten, mit Kühlwasser oder einem anderen Kühlmittel beschickt, um die in der Retorte befindliche Kohle abzukühlen. Gleichzeitig kann aber auch in die Retorte selbst durch Stutzen bez. Oeffnung *f* Pressluft eingeführt werden, wodurch der verkohlte Rückstand zusammengepresst und so eine feste und widerstandsfähige Kohle in kürzester Zeit gewonnen werden soll.

Drehbare Retorte mit inneren Heizrohren. Nach E. Larsen (D. R. P. Nr. 123 265) zeigt Fig. 4 eine durch Zahnräder *m* und Zahnkränze *l* angetriebene drehbare Retorte *a*. In dieser sind

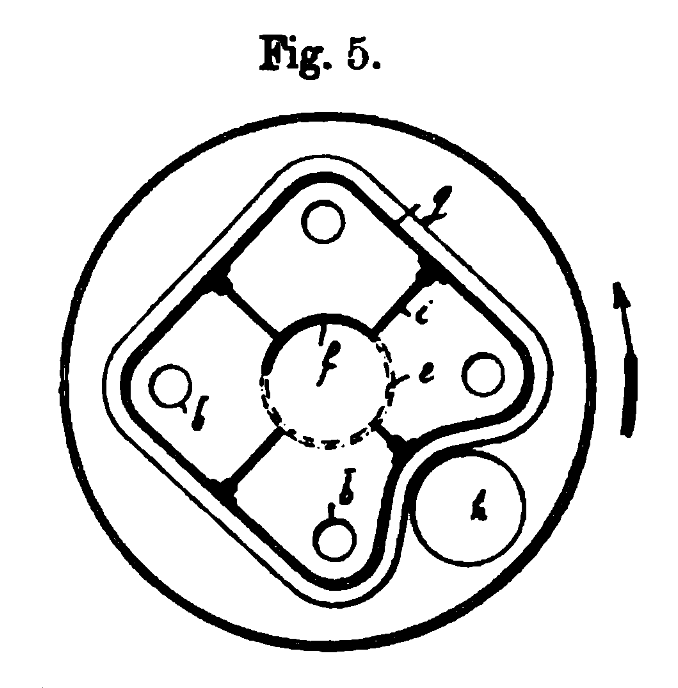
Fig. 4.



parallel zur Achse vier von der einen Stirnwand ausgehende, in der Nähe der anderen Stirnwand umbiegende und am Mantel der Retorte austretende Heizröhren *b* angeordnet, welche die von der Feuerung *o* kommenden heissen Gase durch das zu verkohlende Material in die an der einen Stirnwand angeordnete Kammer *g* und durch das Abzugsrohr *e* in den Schornstein führen. — Fig. 5 zeigt einen Schnitt nach Linie *A*—*B* durch das Gehäuse *g* und gleichzeitig eine Endansicht der Retorte. Die

Kammer g ist mit der Retortenstirnwand fest verbunden und durch Scheidewände i in vier Abtheilungen getheilt, so dass in jede Abtheilung ein Heizrohr b einmündet. Das Heizgasabzugsrohr e dagegen ist fest angeordnet; dasselbe geht mit einem Theil f seines Umfanges bis dicht an die Retortenstirnwand heran und schliesst dadurch die gerade über dem Lappen f liegende Kammer und somit auch das in diese Kammer einmündende Heizrohr ab. Bei Drehung der Retorte kommen sämmtliche vier Kammern vor diesen Lappen und werden nach einander stets an derselben Stelle abgesperrt. Das Abzugsrohr e wird derart eingebaut, dass der Lappen f diejenigen Kammern verdeckt, deren entsprechende Heizrohre gerade ausserhalb des zu verkohlenden Materials liegen, im vorliegenden Beispiel also stets die oberste Kammer.

Fig. 5.



Die Destillationsretorte für Sägemehl u. dgl. von H. Spurrier (D. R. P. Nr. 116 468) besteht aus einem feststehenden Hohlkörper, in dessen Inneren mehrere in einander angeordnete Cylinder, die auf ihrer Aussenseite zu Transportschnecken ausgebildet sind und auf geeignete Weise in Umdrehung versetzt werden, angeordnet sind. In von den eingesetzten Cylindern einerseits und von dem Cylinder vom Mantel der Retorte andererseits gebildeten Hohlräumen wird das zu destillirende Material unter steter directer Beheizung so lange hin- und hergeschafft, bis eine vollständige Entgasung erreicht ist. Um den Mantel der Retorte werden die auf der Rostanlage unter der Retorte entwickelten Heizgase in Schraubenform geführt, indem durch eine winklig zum Retortenmantel stehende und an diesem befestigte Blechwand u. s. w., deren Höhe der Weite des Raumes zwischen Mantel und Mauerwerk entspricht, ein Heizgaskanal gebildet ist. Die Heizgase umziehen somit zunächst die Aussenwand und treten am Ende der Retorte in den Abzugskanal, welcher von der Hohlachse der Retorte gebildet wird, ein, um dann in den Kamin zu entweichen.

Trockne Destillation des Holzes. Nach L. Wenghöffer (D. R. P. Nr. 122 853) erfolgt eine Verkohlung des Holzes unter Erhöhung der Ausbeute an Holzgeist und Essigsäure unter der Einwirkung erhitzter gas- oder dampfförmiger oder auch flüssiger Körper der Paraffinreihe, insbesondere der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, bereits bei 250° und selbst darunter. Die Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung soll in der hohen specifischen Wärme der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe zu suchen sein. Bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen Gase, welche man als Träger der Paraffine benutzen kann.

Die Herstellung fester Holzkohle aus Sägeabfällen nach v. Heidenstam (J. 1900, 12) soll sich nach Jürgensen

(Chemzg. 1901, 635) bewähren. Bereits in der Säge werden die Lattenabfälle durch einen mechanischen Process von einem Theile ihres Wassergehaltes befreit, indem bei jeder Saumsäge ein Walzwerk besonderer Construction aufgestellt wird, welches die Latten passiren müssen. Der Wassergehalt der Latten wird dabei von 50 bis 60 Proc. auf 15 bis 25 Proc. vermindert, und ausserdem haben die Walzen den Zweck, die Latten zu zerkleinern, gleichzeitig als Zuführungswalzen für die unmittelbar dahinter angebrachte Messerwelle oder Haumaschine dienend. Die in einem besonderen Apparate mit den von dem Verkohlungsapparat abziehenden Feuergasen getrockneten Späne gelangen in die Brikettpressen, welche die Briketts in Form eines Stranges hergeben, der mechanisch den Ladeapparaten im Verkohlungshause zugeführt wird. Die Verkohlungsapparate bestehen aus aufrecht stehenden, eisernen Cylindern, welche in mit Feuerung umgebenen Oefen eingemauert sind. Die Cylinder sind am Boden mit Abzugsröhren für die Destillationsproducte versehen und oben mit einem gegossenen Deckel, an welchem der Druckcylinder befestigt ist, dessen Kolben während der Verkohlung direct auf die Briketts drückt. Die Verkohlungsdauer beträgt etwa 14 Stunden, und die aus den Verkohlungsapparaten herausgenommene Kohle, deren Heizwerth zu 7800 w im Calorimeter ermittelt wurde, ist in 12 bis 14 Stunden vollständig ausgekühlt. Die Qualität und Ausbeute an Destillationsproducten soll die Resultate übertreffen, welche in der Holzverkohlungs-Industrie aus Scheitholz gewöhnlich erzielt werden. Der gewonnene essigsaure Kalk dient zur Erzeugung von Essigsäure und Aceton. Als drittes Product wird der Holztheer gewonnen, welcher, sofern Abfälle von weichen Hölzern, also Kiefer, Fichte, Tanne, verwendet wurden, dünnflüssig und von lichtbrauner Farbe und gleichwerthig ist mit der als schwedischer oder finländischer Theer im Handel befindlichen Waare.

Zum Trocknen von Torf empfiehlt F. W. Dunlap (D. R. P. Nr. 116 293) eine Vacuumtrommel (?).

Die Torfbrikettfabrik Langenberg bei Stettin beschreibt Palmberg (Jernk. 1901). Das über 500 ha grosse Torfmoor liegt nur 0,3 m über dem Oderspiegel und wird mit Stichmaschinen bearbeitet, da es frei von Wurzeln und Stöcken ist. Der Torf muss an der freien Luft getrocknet werden; ist er möglichst lufttrocken, so wird er in der Fabrik in feines Pulver verwandelt und fällt zur Presse hinab, die das Material in die gewünschte Grösse presst. Bis unter 10 Proc. Wassergehalt darf das Trocknen nicht getrieben werden, weil die Briketts sonst nach dem Trocknen zerspringen; gefrorener Torf lässt sich nicht brikettiren. Bei Petersburg befindet sich eine gleiche Fabrik.

Die Torfverkohlung nach dem Ziegler'schen Verfahren (J. 1899, 28) empfiehlt E. Glinzer (Z. angew. 1901, 862). Es soll zur Erzeugung von 1 t Torfkohle jetzt nur 3 t Torf (gegen mindestens 5 t nach allen früheren Methoden), und zwar ohne weiteres Heizmaterial erfordert werden. Die grössere Reinheit, besonders die fast völlige Ab-

wesenheit von Schwefel, in Verbindung mit ihrer Festigkeit, soll die Torfkohle geeignet machen, den Steinkohlenkoks und die Holzkohle bei metallurgischen Processen zu ersetzen. Der Heizwerth des Torfheizkoks (mit etwa 74 Proc. C, 3,6 Proc. H, 14,5 Proc. O) beläuft sich nach Versuchen der chem.-technischen Versuchsanstalt zu Berlin auf 6776 w. Die Verkokung zu Torfkohle liefert etwa 4 Proc. Theer, 40 Proc. Theerwasser und 21 Proc. Heizgase, diejenige zu Heizkoks etwa 2 Proc. Theer, 36 Proc. Theerwasser und 12 Proc. Gase. Im ersteren Fall betragen die aus dem Theer in bekannter Weise hergestellten Nebenproducte: Gasöl 2,3 Proc., Kreosot 0,5 Proc. und Paraffin 0,4 Proc. des angewandten lufttrockenen Torfgewichts; ebenso die Producte des Theerwassers: Methylalkohol 0,4 Proc., Ammoniumsulfat 0,8 Proc. und essigsaurer Kalk 1,2 Proc. Unter der Voraussetzung, dass ausgedehnte Torflager von nicht zu ungleicher Beschaffenheit zur freien Verfügung stehen, in nicht zu weiter Entfernung vom Verkehr, lassen die Calculationen der Ziegler'schen Anlagen allerdings diese Art der Torfverwerthung in günstigem Lichte erscheinen. Ein kürzlich für die russische Regierung gebautes Werk in Redkino (Station der Nicolai-Eisenbahn) hat folgende Leistungen der Ziegler'schen Oefen gezeitigt: Ein Ofen verkokt dort in 24 Stunden 18 t lufttrockenen Torf von etwa 25 Proc. Wassergehalt zu 6 t Torfkohle; ferner ein Ofen in 24 Stunden 25 t lufttrockenen Torf zu 12,5 t Torfheizkoks.

Die Verkohlung von Torf nach dem Ziegler'schen Verfahren kann nach M. Glasenapp (Riga Indzg. 1901, 196) kaum vortheilhaft sein, da die Anlagekosten hoch, die Nebenproducte minderwerthig sind. (Jedenfalls kann nur sehr aschenarmer Torf in Frage kommen, zudem hängt die Ausbeute und der Werth der erhaltenen Producte wesentlich von der Zusammensetzung des Torfes ab; praktische Erfolge in Deutschland bleiben abzuwarten. F.)

Braunkohlen des Westerwaldes bespricht Odernheimer (Z. angew. 1901, 379). Die Kohlen gehören dem bituminösen Holze an. Holzstructur ist an allen mehr oder weniger deutlich bemerkbar. Man theilt sie ein in Lignite und Pseudolignite. Die Lignite zeigen am deutlichsten Holzstructur und stellen plattgedrückte Stamm- und Asttheile dar. Auch die wohlerhaltenen Wurzelstöcke werden in den oberen Lagern häufig gefunden. Die Pseudolignite zeigen ebenfalls meistens noch deutliche Holzstructur. Sie enthalten häufig Schwefelkies, sind spröder und weniger fest als die Lignite. Der Harzgehalt ist ein geringerer und sie liefern auch beim Verkoken weniger Gas. Die Koks backen nur selten. Die Asche der Lignite ist meist weiss und beträgt selten über 3,5 Proc., die Asche der Pseudolignite dagegen ist gelb oder röthlich, selten unter 8 Proc. und ist specifisch schwerer, als die der Lignite. Von gut charakterisirbaren Harzen finden sich in den Braunkohlen Scheererit und Retinit, und der unangenehme Geruch, der beim Brennen auftritt, rührt von solchen Kohlenwasserstoffen her.

Steinkohlenbildung. Nach G. Arth (L'illustration 1900, Nr. 3013) wurde ein Stück Guajakholz in eine Bronzeröhre eingeschoben, um als Drehzapfen für eine Jonval'sche Turbine von 12 Pferdekräften und 112 minutlichen Umdrehungen zu dienen. Das Gesammtgewicht der beweglichen Theile betrug ungefähr 400 k. Das Ende der Achse, welches auf dem Guajakholzstücke ruhte, war aus Stahl. Ohne eigentlich im Wasser eingetaucht zu sein, war der Drehzapfen doch stets feucht, da er sich oberhalb der Oeffnungen befand, durch welche das Wasser abfloss. Schon nach sechsmonatlichem Betriebe war die obere Partie des Guajakholzes, auf welcher die Turbinenwelle ruhte, in eine schwarze, rissige Substanz umgewandelt, welche leicht in kleine Stücke brach, während der untere Theil unverändert blieb. Die glänzenden und unregelmässigen Bruchflächen zeigten vollkommen das Ansehen mineralischer Brennstoffe. Es wurde so binnen 6 Monaten Holz in Steinkohle umgewandelt. (Berghzg. 1901, 204.) — (Eine Analyse würde gezeigt haben, dass hier nur verändertes Holz, aber keine Steinkohle vorlag. F.)

Kohlenbergwerke am rechten Rheinufer. In den letzten Jahren ist der Kohlenbergbau im Ruhrbezirke auch nach dem Rheine zu immer mehr ausgedehnt worden. Am rechten Ufer des Niederrheins beginnt das Kohlengebirge bei Hochfeld mit dem Grubenfelde der Gewerkschaft „Medio Rhein", an welches sich nach Norden zu die Felder „Göcke", „Aurora", „Richard", „Victoria", „Sophia", „Silistria", „Java", „König von Preussen" und „Rhein und Ruhr" anschliessen. Die südlich von Ruhrort und Laar gelegenen Grubenfelder sind noch unverritzt, da es bisher noch nicht gelungen ist, Schächte durch die auflagernden Tertiärmassen hindurchzubringen. Es sind bereits derartige Versuche in den Feldern „Medio Rhein" und „Neu-Duisburg" bei Düssern vor mehreren Jahren wiederholt gemacht worden, aber wegen der ungewöhnlich starken Wasserzuflüsse gescheitert. Augenblicklich werden neue Abteufungsversuche seitens der „Gutehoffnungshütte" in den Feldern „Constantia" und „Sterkrade" gemacht, diese scheinen, wenn auch nach Ueberwindung vieler Schwierigkeiten, auf die Dauer zum Ziele zu führen. Durch Bohrungen ist festgestellt worden, dass am rechten Rheinufer in grösserer Tiefe abbauwürdige Flötze lagern, es handelt sich nur darum, ob es der Bergtechnik gelingen wird, Förderschächte in den Diluvialschichten bis zur erforderlichen Teufe niederzubringen. (Gener.-Anz. für Essen 1901.)

Die Kohlenproduction im Gebiete der Emscher beträgt etwa 20 Millionen Tonnen, also etwa $^1/_3$ der Gesammtproduction im Oberbergamtsbezirke Dortmund. Die Kohlen- und Eisenwerke beginnen schon an der Quelle der Emscher bei Holzwickede. Hier befinden sich am rechten Ufer die beiden Zechen „Freiberg" und „Karoline". Etwas flussabwärts am linken Ufer die Magerkohlenzeche des „Aplerbecker Bergwerks-Actienvereins", „Margarethe" und am rechten Ufer „Ver. Schürbank und Charlottenburg". Bei Hörde durchfliesst die Emscher

das Terrain der „Hermannshütte" des „Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins", um bald darauf an der Nordseite der grossen Hochofen- und Koksanlagen derselben Gesellschaft vorbeizufliessen. Auf der Strecke von Hörde bis zu der Station Dortmunderfeld streift die Emscher die Grubenfelder der alten Zeche „Friedrich Wilhelm" (jetzt „Vorwärts") und diejenigen der Zeche „Luise Tiefbau" in Barop. Bald darauf folgt auf dem rechten Ufer der Emscher im Gebiete der Stadt Dortmund die Zeche „Tremonia", Eisenwerk „Rothe Erde". Auf dem linken Ufer der Emscher folgen die beiden Schächte der Zeche „Dorstfeld" und auf der rechten Seite die Anlagen der „Dortmunder Union" und die grosse Centralwerkstätte der Staatsbahn bei Huckarde; auf dem gegenüberliegenden Ufer ist die Zeche „Hansa". Von hier ab bis zu dem grossen Schiffshebewerke bei Henrichenburg wird die Emscher auf dem rechten Ufer von dem Dortmund-Ems-Kanal in einer durchschnittlichen Entfernung von 1 bis 2 km begleitet. Hier finden wir auf der Nordseite des Kanals die Zechen „Minister Stein" und „Fürst Hardenberg" (Gelsenkirchener Bergwerks-Gesellschaft) und „Minister Achenbach" (Gebrüder Stumm in Neunkirchen). Bei dem Orte Mengede liegt auf dem linken Ufer der Emscher die Zeche „Adolf von Hansemann", welche sehr unter Wasserzuflüssen zu leiden hat. Kurz hinter Henrichenburg überschreitet der von Herne kommende Kanal die Emscher, welche bald die grossen Grubenfelder der Zechen „Victor" bei Rauxel und „König Ludwig" durchschneidet und bei Baukau die Zeche „Recklinghausen" erreicht. Die drei Förderschächte von „König Ludwig", sowie die beiden Schächte von „Recklinghausen" liegen auf dem rechten, die Schächte der Zechen „Friedrich der Grosse" und „Victor" auf dem linken Ufer der Emscher. Von hier an reiht sich auf beiden Ufern bis zur Mündung eine grosse Bergwerksanlage an die andere. Auf dem linken Ufer begegnen wir den Bergwerken bez. Schächten: „v. d. Heydt" und „Julia", „Unser Fritz", „Consolidation", „Wilhelmine Victoria", „Nordstern", „Neuessen", „Kölner Bergwerksverein", „König Wilhelm", „Prosper", „Oberhausen", „Concordia", „Westende". Von den Zechen auf dem rechten Ufer sind zu erwähnen: „Graf Bismarck", „Hugo", „Matthias Stinnes", „Osterfeld", „Neumühl" und „Deutscher Kaiser". Nach fachmännischer Berechnung reichen die Kohlenflötze des Emscherthals unter gleichen Productionsverhältnissen noch über 200 Jahre aus. (General-Anz. Essen.)

Kohlen an der Lippe. Bei Lippborg wurde in 600 m Tiefe ein Kohlenlager erbohrt. Das Lippethal enthält also auch oberhalb Hamm reiche Kohlenschätze, wenn auch in grosser Tiefe.

Das schlesische Steinkohlenbecken wird vermöge seiner geographischen Lage an den zusammenstossenden Grenzen des deutschen, österreichisch-ungarischen und russischen Reiches durch die Reichsgrenzen in drei, diesen Reichen zufallende Partien getheilt. Während das zu Deutschland gehörige Gebiet des Beckens nahe an 25 Mill. Tonnen Kohle im Jahr gibt, werden in dem erst seit kürzerer Zeit ausgebeuteten Dombrovaer Becken, in Russisch-Polen, zur Zeit nur 4 Mill.

Tonnen gefördert. Das Dombrovaer Steinkohlenbecken, welches zum Theil von der Trias überlagert wird, entnimmt fast seine ganze Production dem Flötze „Reden", welches sich unter dem grössten Theile der Oberfläche des Beckens ausbreitet. Dieses Flötz zeigt eine wechselnde Mächtigkeit, welche mitunter 7 und selbst 8 m übersteigt. Das Streichen ist von Nordost nach Südwest. Das Flötz theilt sich in zwei bis drei Bänke, die zusammen eine Kohlenmächtigkeit bis zu 15 m darstellen. Es gibt ausserdem noch andere Flötze, von 2 bis 3 m Mächtigkeit, da jedoch deren Kohle von minderer Qualität ist, hat ihr Abbau weniger Bedeutung.

Kohlen im Donetzbecken bespricht Tittler (Z. Bergh. 1900, 477). Die carbonischen Ablagerungen des Donetzbeckens bedecken ein unregelmässig geformtes Gebiet, welches sich von Osten nach Westen in 375 km Länge ausstreckt und bis 160 km Breite erreicht. Sie treten zu Tage auf einer Gesammtfläche von 20 000 qkm, und zwar im Westen des Landes der Donischen Kosaken, im Nordosten von Taurien, sowie östlich von Jekaterinoslaw und südlich von Charkow. Der von der Dyas bedeckte Theil des Kohlenbeckens ist erheblich grösser; die Dyas besteht meist aus salzführenden rothen Mergeln. Die Flötze, vielfach von geringer Mächtigkeit, sind sehr zahlreich, über 200. Bauwürdige Flötze treten zumeist in der mittleren Stufe, Spirifer mosquensis-Stufe, der dortigen obercarbonischen Ablagerungen auf. Gewöhnlich schwankt ihre Mächtigkeit zwischen 0,60 bis 1,30 m und erreicht zuweilen 1,85 m. 15 bis 20° ist die gewöhnliche Neigung. Einfallen von 50 bis 70° sind seltener. Die Beschaffenheit der Kohle ist sehr verschieden, es treten alle Arten von gasreicher Fettkohle bis zum vorzüglichsten Anthracit auf. Die hangenden Flötze bestehen meist aus Fettkohle, die liegenden aus Magerkohle. — Ein Fall ist nachgewiesen, wo sich in ein- und demselben Flötz in seiner streichenden Ausdehnung nach einander Kohlen aller Qualität finden. Meist hat die Kohle einen störenden Gehalt von Schwefel. Kohle mit 1 bis 1,3 Proc. Schwefel (Grube Rutchenko) gilt schon als schwefelarm. Der Aschengehalt, obschon sehr schwankend, ist nirgends höher als 5 bis 10 Proc. Die Flötze wechsellagern mit Schiefer, schiefrigem oder sandig-schiefrigem Sandstein, seltener mit dünnen Bänken von Fusulinen- oder Productus-Kalken. — Grössere Gruben bestehen 12, deren Einzelförderung zwischen 150 000 und 620 000 t (Grube Rutchenko) schwankt. Im Ganzen bestehen zur Zeit 135 Gruben mit einer Gesammtförderung von rund $7^1/_2$ Mill. Tonnen; die Teufe der Schächte schwankt zwischen 26 und 382 m.

Russische Kohlenindustrie. Nach Neumark (Stahleisen 1901, 110) lassen sich bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Donetzkohle bestimmte Durchschnittswerthe schwer angeben. Der Kohlenstoffgehalt schwankt von 67 bis 85 Proc. für Steinkohle, und von 85 bis 91 Proc. für Anthracit; der Aschengehalt beträgt etwa 5 Proc., sinkt bis 1,5 Proc. und steigt bis über 25 Proc. Der Schwefelgehalt liegt zwischen 0,5 und 5 Proc. und erreicht im Durchschnitt 2 Proc.

Analysen von Koks und Koksaschen Südrusslands.

	Koks		Koksasche									
	Gesammt-Asche	Gesammt-Schwefel	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	S	P	Fe	Mn
1	14,5	2,51	38,12	28,70	25,85	0,94	2,57	0,74	0,80	0,05	20,09	0,70
2	14,0	2,07	38,48	26,88	25,77	0,67	2,06	0,82	0,87	0,04	18,47	0,48
3	14,5	2,60	37,92	24,85	24,77	0,85	4,87	0,80	1,04	0,07	17,40	0,61
4	21,9	3,52	45,80	17,74	24,76	0,67	4,36	0,70	1,01	0,06	12,42	0,48
5	14,6	2,78	42,21	24,07	21,70	0,75	5,50	0,79	1,06	0,05	16,85	0,54
6	8,2	1,17	40,10	19,28	25,07	1,08	8,60	1,41	0,41	0,065	13,50	0,74
7	25,75	2,71	45,60	16,97	24,78	0,75	7,50	0,95	1,22	0,065	11,80	0,54
8	14,15	2,76	43,26	24,53	22,04	0,89	6,60	0,92	1,23	0,05	17,17	0,64
9	13,40	1,36	53,50	10,70	22,40	0,13	11,80	1,17	1,42	0,07	7,49	0,01
10	11,60	2,72	49,04	6,94	29,73	0,60	12,35	1,62	1,67	0,05	4,86	0,42
11	15,94	1,59	40,98	13,47	30,14	1,02	4,80	2,01	1,66	0,065	9,43	0,74
12	13,56	2,18	36,47	32,06	27,80	0,15	1,76	1,17	1,62	0,065	23,00	0,08
13	11,08	1,40	42,55	14,94	29,69	1,07	5,45	1,53	1,55	0,07	10,46	0,77
14	8,98	1,51	46,21	25,94	19,92	—	7,78	1,46	—	0,09	18,16	—
15	Anthracitasche:		29,7	61,67	4,73	1,56	4,49	—	—	0,98	43,17	—

Kohlen	Donetzkohle		Anthracit		
	4	5	6	7	8
Flüchtige Bestandtheile	17,0	48,45	2,65	2,35	3,1
Kohlenstoff	—	—	85,4	88,76	93,0
Wasserstoff	—	—	1,86	1,39	1,6
Sauerstoff und Stickstoff	—	—	6,82	1,55	1,68
Schwefel	2,0	3,71	1,04	1,42	1,36
Asche	8,0	9,27	4,84	3,24	2,36
Wasser	—	—	—	—	—

Die Asche selbst ist sehr sauer und enthält 40 bis 50 Proc. Kieselsäure, etwa 25 Proc. Thonerde und wenig Kalk (s. Tabelle S. 13). In letzter Zeit hat man begonnen, die aschenreicheren Kohlen, welche für die Koksfabrikation dienen sollen, zu waschen. — Die Koksfabrikation hat einen ganz ausserordentlichen Aufschwung genommen. Im Jahre 1895 wurden in 937 Oefen etwa $^1/_2$ Mill. Tonnen erzeugt, für das Jahr 1900 rechnet man mit 4000 Oefen und $2^1/_2$ Mill. Tonnen. Man arbeitet mit wenigen Ausnahmen in horizontalen Oefen nach den Systemen Coppée, Collin und Carvès. Etwa $^3/_4$ aller Oefen des Donetzgebietes sind von der Firma Coppée gebaut. Zur Anwendung kommen für Kohle von 18 bis 21 Proc. flüchtigen Bestandtheilen Oefen mit 24stündiger Garungszeit, mit etwa 10 m Länge, 135 cm Höhe und 55 cm Breite, für Kohlen mit 21 bis 28 Proc. flüchtigen Bestandtheilen Oefen mit 48stündiger Garungszeit, mit etwa derselben Länge, 215 cm Höhe und 65 cm Breite. Die ersteren Oefen produciren etwa 25 hk, die letzteren etwa 30 hk Koks in 24 Stunden. Die Coppée-Oefen sind ohne Gewinnung von Nebenproducten. Erst in neuerer Zeit hat man begonnen, die Nebenproducte Theer und Ammoniak zu gewinnen; die erste Anlage wurde im Herbst 1898 von Collin in Uspensk in Betrieb gesetzt. Hieran schlossen sich bald weitere Anlagen und es ist wohl anzunehmen, dass man sich auch in Süd-Russland immer mehr diesem lucrativen Fabrikationszweige widmen wird. Die Qualität des Koks wechselt sowohl in physikalischer, wie in chemischer Hinsicht ausserordentlich. Der hohe Schwefelgehalt verlangt eine sehr basische Schlackenführung und der Betrieb wird durch den hohen Kieselsäuregehalt der wechselnden Koksasche nicht unwesentlich erschwert.

Griechenland hat an vielen Orten Braunkohlen, jedoch stehen nur die Gruben von Kumi und Oropos seit vielen Jahren, diejenige von Aliveri seit einigen Jahren in Betrieb und neuerlich die von Megara. Die geförderte Braunkohle der erstgenannten Gruben ist sehr gut und wird mit Vorliebe angewandt zum Calciniren des Magnesits, der Galmeierze, für Kesselfeuerung, Röstung geschwefelter Erze und des arsenikalischen Hüttenrauches, bei der Zinkentsilberung in Laurion, ferner auf Milos und Euboea. Schon im J. 1895 hatte J. Zuntz einen Bericht an das Ministerium des Innern eingereicht, in welchem er zur besseren Ausnutzung der hiesigen Braunkohlenlager die Fabrikation von Presskohle vorschlägt. Da jedoch die Braunkohle nur wenig zur Kesselfeuerung benutzt wird, so bleibt deren Gewinnung und Absatz ein sehr beschränkter (16 bis 18 000 t).

Steinkohlen in Serbien. Nach Götting (Berghzg. 1901, 249) sind die Steinkohlenflötze bei Jaran-Dol am Ibar am besten ausgerichtet bei Jaran-Dol nördlich von Raška, und zwar unweit der Strasse von Raška nach Kraljevo, welche auf einem fahrbaren Wege von 1 km Länge von der Grube aus zu erreichen ist. Die Flötze gehören der Juraformation an; man schätzt den gesammten Kohlenvorrath auf 50 Mill. Tonnen. Die Kohle ist eine leicht backende, koksfähige, fette, für Kessel-

heizungen und als Schmiedekohle vorzüglich geeignet. Der Koks ist fest und für metallurgische Zwecke brauchbar. Die Kohle bildet ein ausgezeichnetes Material für Brikettirung. Presskohlen sind besonders in Rumänien sehr beliebt und werden theurer bezahlt als die Kohle selbst. Die Analyse gibt folgende Bestandtheile an:

Hygroskop. Wasser	1,25 Proc.
Asche	16,78
Schwefel	7,53
Kohlenstoff	63,31
Wasserstoff	4,86
Sauerstoff und Stickstoff	6,27

Steinkohlenvorkommen auf dem Bregedaberge in Südungarn wird besprochen (Berghzg. 1901, 311).

Kohlenbergbau in Japan ergab nach Consularberichten in den Jahren 1877 = 499 100 t, 1887 = 1 746 296 t und 1897 = 5 888 157 t; 90 Proc. dieser Gesammtproduction stammen allein aus den Bezirken von Hokkaido und Kiouchou. Jenes Kohlenfeld enthält 39 Gruben mit einer Gesammtfläche von 18 857 000 Tsubo (à 3,3 qm) und fördert ungefähr 600 000 t, dieses producirt an 1356 Stellen aus einem Areal von 136 217 000 Tsubo ungefähr 5 Millionen Tons. Ende des Jahres 1899 bestanden in Japan 1766 Kohlengruben mit 185 379 000 Tsubo Fläche, die 6 Millionen Tonnen förderten; etwa 40 Proc. dieser Production werden exportirt, der Rest im Inlande verbraucht. (Echo.)

Auf den Faröer sind die Steinkohlen sowohl unten an der Wasserfläche und auf den Höhen, als auch in den Vogelbergen an der West- und Ostseite der Insel vorhanden. Die Schichten fallen gegen Nordost ein, wo sie sogar stellenweise unter dem Meere liegen. Die Kohlen sind von verschiedener Güte, doch können sie sich nahezu mit den schottischen Kohlen messen. Ausser auf Süderö gibt es auch Kohlen auf Myggenäs, der westlichsten Insel der Faröer, doch dürften diese kaum jemals eine besondere Rolle spielen, da die Insel von der Seeseite fast unzugänglich ist. Auf Süderö dagegen liegen die Verhältnisse anders. Hier gibt es viele Kohlen, deren Werth man nach den neuesten Berechnungen auf insgesammt 350 Millionen Mark schätzt, den Preis zu 6 sh für die Tonne gerechnet. (Berghzg. 1901, 161.)

Steinkohlenlager auf Island sind entdeckt; bis jetzt untersuchte Proben ergaben wenig erfreuliche Resultate. (L'illustration 1901, Nr. 3049.)

Indien soll gewaltige Kohlenlager haben; bei der billigen Arbeitskraft wird die indische Kohle der englischen und australischen ernstliche Concurrenz machen, sobald die Verbindung mit der Küste verbessert ist. (Berghzg. 1901, 83.)

Selbstentzündung von Kohlen. Herr Director Ed. von Szigethy schreibt (20. Juli 1901) an den Verf.: „Als Director der deutschen Pluvinsin-A.-G. (Fabrik in Kötitz-Sachsen) hatte ich diverse Male Gelegenheit, Erhitzungen von Kohle zu constatiren.

Ich ging der Sache nach und fand, dass die sich selbsterhitzende Kohle stets in nassem Zustand eingelagert worden war. — Der Häufigkeit nach ist anzugeben, dass die kleinkörnigste Kohle sich am öftesten, während Stückkohle ohne Gries sich niemals erhitzte. Wir haben in Folge dessen den Verbrauch von böhmischer Braunkohle der Sortirung Nuss III (klein Erbsengrösse) vollständig aufgegeben und die Einrichtung getroffen, dass die Kohlenlager nie höher wie 3 Meter belegt werden; auch haben wir die Kohlenschuppen durch Querwände derart abgetheilt, dass in eines der dadurch entstandenen Fächer niemals mehr als 4 Waggons à 10 t eingelagert werden können. — Nasse Kohle wurde stets möglichst oben auf gelagert und wenn dies nicht thunlich, in mehrere Fächer in Lagen von nicht über 20 cm Stärke aufgetheilt und nach einigen Tagen umgeschaufelt. — Durch diese Maassnahmen kam nie eine Entzündung der Kohle vor. War eine Erhitzung constatirt worden, was man am Dampfen der entsprechenden Fächer sofort sah, so wurden die entsprechenden Fächer bez. das entsprechende Fach sofort geleert. Durch diese Fächereinrichtung kann ein Brand, wenn er schon entsteht, sofort localisirt werden. — Den Grund der Erhitzung und der event. Selbstentzündung von Kohlen finde ich darin, dass die Kohle erstens: Kleinkohle enthält bez. ist, zweitens nass ist und drittens Markasit enthält. Pyrithaltige Kohle konnte unter den gleichen Verhältnissen ohne Erhitzung eingelagert werden, unter denen sich markasithaltige Kohle erhitzte. Ich habe zu diesem Zwecke die Kohle des öfteren analysirt und aus dem Verhältniss zwischen Eisen und Schwefel stets eine Zahl berechnet, die auf Markasit schliessen lässt[1]). — Dass Markasit sehr leicht zersetzlich ist, die Zersetzung durch Nässe beschleunigt wird und die bei der Zersetzung entstehende Schwefelsäure den eingeleiteten Process bis zur Entzündung bringen kann, wird wohl ohne Weiteres glaubhaft sein. Dass aber Schwefelsäure bei der Erhitzung bez. Selbstentzündung der Kohle entsteht, konnte von mir in zwei Fällen unzweifelhaft durch Analysen nachgewiesen werden."

Die Wärmeverhältnisse in Kohle führendem Gebirge bespricht H. Höfer (Oesterr. Bergh. 1901, Sonderabdr.). In den Brucher Schächten wurde in 350 m Tiefe ein 32° warmes Wasser erschrotten, entsprechend einer geothermischen Tiefenstufe von 16,8 m. Untersuchungen vom Verf. (J. 1899, 6), F. Toldt und v. Jüptner bestätigen, dass bei der Kohlebildung Wärme frei wird. Messungen, welche beim Teufen der Alexanderschächte bei Ossegg durch Woschachlik mittels 1,5 m langer Stangenthermometer sorgfältigst durchgeführt wurden, ergaben:

Teufe m	Temperatur °	
100	15°	Letten (weicher Schieferthon)
200	20°	Letten (weicher Schieferthon)
300	25°	Letten (weicher Schieferthon)
332	31 bis 31,2°	Kohle,

1) Vgl. jedoch F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder und die Kohlennoth (Braunschweig 1901) S. 100.

bei einer Wassertemperatur im Flötze von 29,8 bis 30°. Während bis 300 m die Temperatur ganz regelmässig für 100 m Teufe um 5°, also für 20 m (Tiefenstufe) um 1° zunimmt, so steigt die Temperatur mit der Annäherung zum Flötze rasch, innerhalb 32 m um 6,1°, woraus für dieses unterste Schachtstück die Tiefenstufe sich zu 5,2 m ergibt. Im Mariaschacht bei Carlsbad zeigt das Kohlenflötz in 183 m Tiefe 30,2 bis 32°, entsprechend einer Tiefenstufe für das Liegendflötz von 7,9 m.

Verwerthung von Grubengas zur Beleuchtung. Auf Zeche Hansa (Bergrevier West-Dortmund) ist mit einem Querschlage im Hangenden des Flötzes eine Kluft angefahren worden, welcher erhebliche Mengen Grubengas entströmten. Da die Ausströmung in gleicher Stärke anhielt, beschloss man, den Bläser, der mit heller Flamme brannte, zur Beleuchtung des Füllortes zu Nutze zu machen. Die Kluft, welche bei gradlinigem Verlauf gesunde Begrenzungen zeigte, wurde im ganzen Querschnitt des Querschlages durch Pikotiren mit Holzkeilen verschlossen bis auf eine Stelle, welche zur Aufnahme eines Rohres von 52 mm Weite ausgespitzt wurde. So strömte das gesammte Gas in das Rohr, welches zum Füllort hinführte. Der Querschlag wurde an der Kluft noch vermauert. Am Füllort sind von dem Hauptleitungsrohr 6 engere Rohre abgezweigt, an deren in der Richtung des Wetterstromes umgebogenen Enden das Gas frei ausströmt. In den Abzweigrohren sind zur Regelung der Ausströmung Absperrventile angebracht, ebenso befindet sich ein solches in der Hauptleitung. In letztere ist noch ein engmaschiges Drahtgeflecht eingesetzt, welches das Rückschlagen der Flamme in der Hauptleitung verhindern soll. Die Beleuchtung des Füllortes erwies sich als vollkommen ausreichend. (Z. Bergh. 1901, 328.)

Das Entwässern von Torf geschieht nach R. Bockfisch (D. R. P. Nr. 117 651) durch Walzenpressen.

Kohlenstoffhaltige Abfallmassen der Kohlenzechen werden nach Cl. Dörr und A. Oidtmann (D. R. P. Nr. 118 446) aufbereitet und brikettirt.

Brikettpresse. Nach F. Kilian (D. R. P. Nr. 120 903) werden die Pressstempel zur Herbeiführung der Pressung zwischen ein in der Höhenrichtung verstellbares Walzenpaar geführt.

Zur Herstellung eines schnell trocknenden Ueberzuges auf Briketts wird nach L. Sender (D. R. P. Nr. 120 718) eine Mischung von Theer, Harz und etwa 10 bis 20 Proc. gebranntem oder auch schwach gelöschtem, gepulvertem Kalk erhitzt; die Briketts werden in die so entstandene Masse eingetaucht [1]).

Zur Gewinnung von Feinkohle aus dem Waschwasser von Kohlenwäschen wird nach J. Karlik (D. R. P. Nr. 122 655) das Waschwasser von Kohlenwäschen zunächst in Spitzkästen behandelt. Das abgesetzte gleichfällige Korn wird dann in Gestalt eines dickflüssigen Kohlenschlammes mittels einer geeigneten Vorrichtung auf ein Sieb ge-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 39.

bracht, auf welchem durch die mechanische Wirkung von Aufschlagwasser (Brausen) das grössere Korn (Kohle) von dem kleineren Korn (Verunreinigungen) getrennt wird.

Brikettiren von Steinkohlenstaub mittels Stärkekleisters. Nach B. D. du Voitel (D. R. P. Nr. 122 342) wird Steinkohlenstaub mit dünnem Stärkekleister kurze Zeit gekocht, ohne Anwendung einer starken Pressung in Formen gestrichen und bei niedriger Temperatur langsam getrocknet.

Das Bindemittel für Briketts von A. D. de Micheroux (D. R. P. Nr. 120 350) besteht aus Steinkohlentheer, welchem nach vorhergegangener Erhitzung auf 200° bei derselben Temperatur zunächst Harz und darauf zur Erlangung der erforderlichen Zähflüssigkeit gepulverter Kalk zugesetzt wird.

Zum Mischen von zu brikettirenden Stoffen mit den Rückständen der Mineralöldestillation u. dgl. bezweckt B. Diamand (D. R. P. Nr. 116 672) den gleichmässigen Zusatz von festen oder zähflüssigen Oeldestillationsproducten als Anreicherungs- und Bindemittel zu einem minderwerthigen Brikettirungsgute. Die Rückstände werden in einem doppelwandigen, mit Dampf oder Heissluft geheizten Kessel verflüssigt. Der in seinem unteren Theile conische Kessel besitzt ein senkrecht nach unten führendes Auslaufrohr mit enger Oeffnung. Das ausfliessende Zusatzmittel wird durch einen in dem Auslaufrohr zutretenden Dampf- oder Heissluftstrom zerstäubt, welche Wirkung durch einen eingebauten Körting'schen Schneckengang unterstützt werden kann, und fällt auf das in angemessener Entfernung vorbeigeführte Brikettirungsgut in gleichmässiger Schicht nieder.

Braunkohlenbrikettirung. Zur Entfernung des Flugstaubes ist an der Ausfallseite der Schulz'schen Trockenapparate (vgl. Fig. 6) der Brikettfabrik der Grube Liblar und Fabrik II des Bergwerkes Donatus (Bergrevier Brühl-Unkel) ein System gemauerter, mit glatt verputzten Innenwänden versehenen Kammern *a* von verschiedenem Querschnitt angeschlossen, durch welche der Brasen mit wechselnder Geschwindigkeit geführt wird. Die letzte Kammer hat seitlich den Abzugsschlot *b*, in welchem die noch vorhandenen Staubtheilchen vermittels Wasserstreudüsen niedergeschlagen werden. Ehe der Brasen ins Freie gelangt, wird demselben durch die Anordnung eines schrägen Bleches *c* nochmals eine abwärts gehende Bewegung ertheilt. Zur Belebung des Zuges dienen Dampfdüsen. Der in den Kammern sich ausscheidende Staub fällt in die Apparaten- und Pressrumpfschnecke und wird mit verpresst. Für jeden Trockenapparat besteht ein besonderes Kammersystem, je zwei Systeme arbeiten in einen Abzugsschlot. Zur Abschwächung etwa eintretender Explosionen sind Kammern und Schlot mit leichten Klappen *d* versehen. Um etwa sich bildende explosibele Gase abzuführen, sind kleine Abzugsrohre d_1 angebracht. Der aus diesen entweichende Brasen ist nur gering, und es rufen die demselben beigemengten Staubtheilchen keine Belästigung hervor. Die Kammern

schliessen eine nicht zu unterschätzende Gefahr in sich, wenn der eine oder andere Trockenapparat ausser Betrieb ist. Da die Kammerabtheilungen sämmtlicher Systeme in Folge der gemeinsamen Apparaten- und Pressrumpfschnecke mit einander zusammenhängen, so wird in Folge des in den Abzugsschloten wirkenden Zuges auch in denjenigen Kammern, deren Apparate still stehen, Staub eindringen und reichlich Gelegenheit haben, sich mit der atmosphärischen Luft zu vermengen. Werden nun in diese Kammern Funken mit hochgezogen — Feuer lässt sich ja in Brikettfabriken nicht vermeiden —, so ist damit eine Explosionsgefahr geschaffen. Man hat zu ihrer Beseitigung in die erste Abtheilung eines jeden Systemes je eine Dampfdüse *e* eingebaut, welche in Wirksamkeit gesetzt wird, sobald der betreffende Apparat ausser Betrieb kommt. Durch die Erzeugung dieses künstlichen Brasens erleidet die Qualität der Trockenkohle in Folge etwa eintretender Condensation des eingeleiteten Dampfes keine Beeinträchtigung. Als ein Nachtheil des neuen Entstaubungsverfahrens muss die Beseitigung der in den Schloten sich bildenden Schlammwasser genannt werden, deren Menge nicht unbedeutend und um so beträchtlicher ist, mit je mehr Trockenapparaten die Fabrik ausgestattet ist. Der Versuch, diese schlammigen Wasser durch Filtrirung dadurch zu klären, dass man sie auf mit stückiger Rohkohle gefüllte Behälter geführt hat, ist ohne Ergebniss geblieben, so dass man, wenn man nicht Gelegenheit hat, die Wasser in angeschüttetem Gebirge zum Versickern zu bringen, gegenwärtig darauf angewiesen ist, umfangreiche Klärbassins anzulegen. Der durch die Schlote hervorgerufene Zug dient ausser zur Bewegung des Brasens noch dazu, um den in den Schnecken, Pressrümpfen und Trockenkohlenwalzwerken sich bildenden Staub anzusaugen. Hierzu sind naturgemäss eine Menge von Rohren erforderlich, deren Querschnitt man zweckmässig nicht zu gering nimmt, weil ein Ansetzen des Staubes an den Rohrwandungen eintreten kann und schliesslich Verstopfungen hervorgerufen werden, welche im Falle der Entzündung der Trockenkohle eine Explosionsgefahr in sich schliessen. — In der Brikettfabrik des Bergwerkes Theresia (Bergrevier Brühl-Unkel) ist der Schlot durch eine Klappe in eine obere und untere Hälfte getheilt. Der je zwei Trockenapparaten (System Schulz) entströmende Brasen tritt aus der unteren Hälfte des Schlotes in 2 cylindrische Behälter, sog. Boreas. Hier setzt sich ein Theil des Staubes ab, welcher wieder mit verpresst wird, der Brasen wird alsdann durch Einsatzrohre in einen

Fig. 6.

seitlich angeordneten Behälter geführt. In diesem befindet sich vor jeder Einströmungsöffnung ein Einsatz, welcher die Wasserdämpfe nach unten leitet. In den Einsätzen sind Streudüsen angebracht, welche die noch vorhandenen Staubtheilchen niederschlagen. Der staubfreie Brasen gelangt dann durch eine Rohrverbindung in den oberen Theil des Schlotes und von hier in die Atmosphäre. Die Schlammwasser sammeln sich auf dem schrägen Boden des Behälters und fliessen in einen Sammelteich, welcher auf angeschüttetem Gebirge angelegt ist. Die zur Niederschlagung des Staubes nothwendigen Wassermengen betragen für 4 Trockenapparate in 24 Stunden etwa 150 cbm.

Aenderungen an Trockenapparaten im Bergrevier Brühl-Unkel. Einbau von Blechkapseln. An der Ausfallseite der Schulz'schen Trockenapparate sind Blechkapseln in die Rohre eingesetzt worden. Sie sind so angeordnet, dass die Kohle nur dann ausfallen kann, wenn das Rohr seinen tiefsten Punkt erreicht hat, während eine weitere Oeffnung dem Brasen jederzeit Austritt verschafft. Durch die Einrichtung wird eine Staubverminderung bezweckt. Sie eignet sich nicht für schmierige Kohle, weil diese ein Zusetzen der Ausfallöffnung hervorruft.

Wurfleisten bei Schultz'schen Röhrenöfen. In den Brikettfabriken des Crednerschachtes bei Unterröblingen und der Braunkohlengrube Walthers Hoffnung bei Stedten (Bergrevier Westlich-Halle) sind die Schultz'schen Röhrenöfen mit Wurfleisten versehen worden. Die Wurfleisten bestehen aus Bandeisenstreifen, welche einander gegenüber in die Trockenröhren eingelegt und durch Spannfedern, welche mit den Bandeisenstreifen vernietet sind (vgl. Fig. 7), an die Rohrwandungen angepresst werden. Die Leisten sollen bewirken, dass die in den Röhren in Folge deren langsamer Drehung abwärts gleitende Kohle fortwährend übereinander geworfen und damit möglichst schnell durch Verdampfen von ihrem Gehalt an hygroskopischem Wasser befreit wird. Die Länge der Wurfleisten beträgt vorläufig bei den sechs Oefen auf Crednerschacht 5 m vom unteren Ende der 6,4 m langen Röhren an gerechnet, bei den gleich langen Röhren des Ofens auf Schacht Walthers Hoffnung 6 m. Die Höhe der Leisten beträgt bis jetzt 15 bis 20 mm.

Fig. 7.

— Versuche auf dem Bergwerk Bleibtreu (Bergrevier Brühl-Unkel) mit diesen Wurfleisten haben eine gleichmässige Durchtrocknung und eine Erhöhung der Leistung in durchgesetzter Feinkohle um etwa 20 Proc. ergeben. Damit ist die bei der Trocknung mit Zugumstellung früher beobachtete Minderleistung beseitigt. (Z. Bergh. 1901, 335.)

Liegender Koksofen. Nach Otto & Cp. (D. R. P. Nr. 116251) lassen nur wenige gasreichere Kokskohlen es zu, die Koksofenkammern mit parallelen Wandungen zu versehen. Die überwiegende Menge erfordert eine mehr oder weniger grosse Erweiterung der Kammern nach der Ausdrückseite hin; ein Theil der Kokskohlen findet in diesem Umstande eine Beschränkung ihrer Verkokung. Die Erweiterung der Ofen-

kammern nach der Ausdrückseite wird bisher ausschliesslich gewonnen in der Schmälerung der Ofenwände. Diese Ausführung bedingt viele Uebelstände. Die Herstellung der an beiden Enden ungleich starken Wände ist wegen der vielen Steinformen schwierig und beeinträchtigt deren Widerstandsfähigkeit und Dauer und macht die für schwierige Kokskohle, deren Kokskuchen förmlich an die Wände quillt, erforderliche Conicität fast unmöglich. Für die Verkokung besteht der grosse Nachtheil, dass der Ofenfüllung an dem breiteren Ende die schmalere Heizwand, und umgekehrt, zu Gebote steht. — Um diesen Uebelständen abzuhelfen, also jede beliebige Conicität bei überall gleich starken Wänden zu erreichen, sind zwei Wege gefunden. Die Achsen der Ofenkammern werden, anstatt wie bisher parallel, der gewählten Conicität entsprechend nach der Maschinenseite convergirend angeordnet. Es sind die Wände der Ofenkammern gleichmässig stark. Wenn eine besonders grosse Conicität der Ofenkammern erforderlich ist, ist es zweckmässiger, die Achsen der Kammern parallel zu belassen, die Ausdrückenden aber wechselseitig anzuordnen. Der Koks wird abwechselnd nach beiden Seiten der Ofengruppe ausgedrückt.

Kühlen der Koksofengase zur Gewinnung der Nebenproducte [1]. Verwendet man nach E. Hülsbruch (D. R. P. Nr. 122154) als Kühlmittel Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt (z. B. leichte Oele, Benzol, flüssiges Ammoniak, schweflige Säure u. dgl.), insbesondere solche Flüssigkeiten, welche beim Verkokungsprocess selbst entstehen, so werden diese Flüssigkeiten verdampft und der Dampf kann als Betriebsmittel für die gerade in neuester Zeit in den Vordergrund getretenen sog. Kaltdampfmaschinen verwendet werden. Die Kühlapparate selbst würden alsdann die Rolle von Dampferzeugern spielen.

Stehender, durch flüssige Brennstoffe beheizter Verkokungsofen von A. Müller und P. Rahmer (D. R. P. Nr. 123698) ist gekennzeichnet durch ein den Verkokungsraum umgebendes Schlangenrohr, welches mit Düsen versehen ist und zur Zuführung und Verdampfung des flüssigen Brennstoffes dient, der bei seinem Austritt durch zugeführte Luft verbrennt und den Verkokungsraum erhitzt. (?)

Zur Nutzbarmachung von Koksklein wird nach B. Cochrane (D. R. P. Nr. 122747) das Koksklein oder der Koksgries mit gut backender Steinkohle gemengt und das Gemenge alsdann verkokt. Es ist vortheilhaft, das Koksklein oder den Koksgries vorher zu waschen, um alle Asche und sonstige Verunreinigungen zu entfernen und sie dann, wenn sie sich nicht schon von vornherein in einem hinlänglich vertheilten Zustande befinden, zu mahlen, und auch die Steinkohle zu mahlen, bevor beide mit einander vermischt werden. Man kann jedoch auch beide vorher mit einander vermischen und dann mahlen. Das Mengenverhältniss, in welchem die Steinkohle mit Koksklein zu

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 84.

mischen ist, ist derart zu wählen, dass so viel Steinkohle vorhanden ist, dass sie beim Verkoken in dem Koksofen oder in den Koksretorten mit dem Koksklein zusammenbacken kann.

Zur Herstellung von Koksbriketts wird nach F. Linde (D. R. P. Nr. 120 154) Koksklein, welches zweckmässig nicht über 1 mm Korngrösse besitzen soll, mit einer concentrirten Lösung harzsaurer Salze, z. B. harzsauren Ammons, in Wasser zu einem Brei angerührt und darauf geformt und getrocknet. Zur Erzielung einer raschen Trocknung wird der als Bindemittel verwendeten Lösung harzsaures Mangan zugesetzt.

Die Kohlendestillationsanlage der Zeche Mathias Stinnes in Carnap bespricht Bertelsmann (Z. Bergh. 1901, 481). Zur Erzeugung eines dichten, festen Koks werden der körnigen Kohle 10 bis 20 Proc. Staubkohle zugemischt. Bei der Erweiterung des Werkes handelte es sich darum, ein Ofensystem zu wählen, welches gestattete, eine grössere Menge des erzeugten Gases zu anderen Zwecken als denen der Ofenheizung zu verwenden; dieses Gas sollte zum Betriebe grosser Gasmotoren dienen, deren die Zeche bereits drei besitzt. Aus diesem Grunde sah man sich veranlasst, zu dem meist verlassenen Princip der Regeneration der Rauchgase zurückzukehren. Die neu erbauten 35 Oefen sind Doppelwand-Oefen mit Verticalzügen, deren jeder Zug für sich beheizt wird und mit den Nebenzügen nur durch die Abführung der Rauchgase unmittelbar verbunden ist. Unter dem Koksplatz liegende Kanäle und Rohrleitungen führen das Heizgas und die hocherhitzte Verbrennungsluft den einzelnen, je zwei Wänden gemeinsamen Luft- und Gaskanälen zu, die sich unter den Heizzügen und den Ofensohlen befinden. Aus diesen treten Gas und Luft in jeden einzelnen Heizzug. Es erfolgt durch ungenügenden Luftzusatz zuerst nur eine unvollständige Verbrennung des Gases, um örtliche Ueberhitzungen zu vermeiden; dieselbe wird erst vervollständigt durch eine zweite Luftmenge, die in der Mitte jedes Zuges zugeführt wird. Die verbrannten Gase sammeln sich in einem, allen Zügen einer Wand gemeinsamen, oberen Horizontalkanal und treten an der Maschinenseite durch drei senkrecht abfallende Züge in den Abhitzekanal ein. Die Zufuhr der Primär- und Secundärluft, sowie des Heizgases ist für je zwei Wände, die Abführung der Rauchgase für jede Wand durch Schieber regelbar. Die heissen Abgase aller Oefen gelangen aus dem Abhitzekanal durch eine Wechselvorrichtung zu einem von zwei Winderhitzern, geben an die Gittersteine, mit denen derselbe ausgesetzt ist, ihre Wärme ab und treten abgekühlt durch eine zweite, kleinere Wechselvorrichtung in den Kamin. Währenddem bläst ein Ventilator die vorzuwärmende Verbrennungsluft in umgekehrter Richtung durch den anderen Winderhitzer, die Luft wärmt sich vor, indem sie die erhitzten Gittersteine des Winderhitzers abkühlt, und gelangt durch die zweite Abtheilung der grossen Wechselvorrichtung in den vorerwähnten Luftkanal. Nach einer bestimmten Zeit werden beide Wechsler um 120° gedreht, wodurch die beiden Winderhitzer ihre Rollen tauschen. — Das Beschicken der Kokskammern geschieht für gewöhnlich durch Ein-

schieben gestampfter Kohlekuchen von der Maschinenseite aus. Hierzu dient eine Ausstossmaschine, die mit zwei Stampfkästen versehen ist. Ueber jedem Stampfkasten befindet sich eine ebenfalls elektrisch betriebene Stampfmaschine mit einem Stampfer. Die zu stampfende Kohle kann an jeder Stelle der Batterie durch Klappbrücken den Stampfkästen zugeführt werden. — Zum Abführen der Destillationsgase besitzt jeder Ofen in der Mitte ein Steigrohr, welches zwischen den beiden U-förmigen Theervorlagen für gutes und schlechtes Gas steht. Die Verbindung der Steigrohre mit den Vorlagen geschieht durch bewegliche Krümmer, deren gasdichter Abschluss durch Tauchungen erreicht wird. Das gute Gas wird nur während der ersten Stunden der Ofengarung abgesaugt, alles was während der übrigen Garungszeit entweicht, geht zum schlechten Gas. Beide Gassorten werden durch getrennte Rohgasleitungen von den Oefen herunter geführt, geben in einer gemeinsamen Vorgrube ihren Dicktheer ab und treten dann in das Kühlsystem ein. — Um zwei verschiedene Gassorten zu verarbeiten, ist die Condensation in zwei unter sich gleiche, aber getrennte Apparatensysteme getheilt. Die Gase, welche beiss von den Oefen kommen, kühlen sich zuerst in ringförmigen, hohen Luftkühlern, dann in rechteckigen Wasserkühlern bis auf Aussentemperatur ab, dann werden sie von rotirenden Gassaugern in Theerscheider gedrückt und gelangen von diesen zu einer Anzahl rotirender Hordenwascher, die sie der Reihe nach durchströmen. Durch geeignete Waschflüssigkeiten werden den Gasen Ammoniak, Benzol und Cyan, sowie dem guten Gase auch noch der Schwefelwasserstoff entzogen. Die gereinigten Gase werden nach Verlassen der Condensation ihrer schon vorher erwähnten Bestimmung zugeführt. Alle Kühler sind durch Zwischenwände u. s. w. so eingetheilt, dass der Ein- und Austritt des Gases stets an der Basis liegen und mehrere Kühler durch kurze Stutzen verbunden werden können. Die Wasserröhrenkühler sind so angeordnet, dass Gas und Wasser nach dem Gegenstromprincip aneinander vorüberstreichen. Das erwärmte Wasser fliesst zu einem Horden-Kühlwerk, kühlt sich durch Verdunstung ab und wird aus dem Sammelbehälter durch Pumpen wieder dem auf den Kühlern liegenden Hochbehälter zugeführt, um von Neuem zur Kühlung zu dienen. Das durch die Kühlung des Gases in den Kühlern erhaltene Condensat, Ammoniakwasser und Theer, wird in einer Scheidegrube gesammelt, trennt sich in diese beiden Bestandtheile, welche durch in geeigneter Höhe angebrachte Ueberläufe in getrennte Gruben laufen, aus denen sie durch Pumpen der Weiterverarbeitung zugeführt werden. — Jeder der 9 Hordenwascher besteht aus einer grossen, gusseisernen Trommel, die mit 2 Laufkränzen versehen ist und mit diesen auf 4 Laufrollen läuft, von den letzteren durch Friction angetrieben. Die Trommel ist durch 3 gusseiserne Scheidewände mit mittlerer Oeffnung in 4 gleiche Kammern getheilt, deren jede wieder durch eine Holzscheidewand so getheilt ist, dass die beiden Hälften peripherisch verbunden sind. Der Zwischenraum in den Kammern ist mit eingepassten, rostartigen Holzpacketen ausgefüllt. Die

Waschflüssigkeit tritt ebenfalls durch die an den Wascherenden befindlichen Stopfbüchsen in die Kammer ein und aus, aber im entgegengesetzten Sinne wie das zu waschende Gas. Der Wascher ist also stets in der unteren Hälfte mit Waschflüssigkeit und in der oberen Hälfte mit Gas gefüllt, die sich einander entgegen bewegen. Durch die stete Drehung der ganzen Vorrichtung ist das Gas gezwungen, stets frisch benetzten und tropfenden Holzpacketen zu begegnen, wodurch eine gute Berührung von Gas und Waschflüssigkeit gewährleistet ist.

Koksöfen mit Gewinnung der Nebenproducte[1]) wurden in Nordamerika zuerst im J. 1891 gebaut durch die Solvay Process Company, welche eine Versuchsanlage von 12 Oefen ihres Systems in Syracuse, N. Y., einrichtete. Die mit verschiedenen Kohlensorten ausgeführten Versuche gelangen durchweg; 1895 ging die Cambria Steel Co. dazu über, in Dunbar, dem Mittelpunkt des Connellsviller Koksbezirks, 50 Semet-Solvay-Oefen zu erbauen, 1896 folgte die Sharon Steel Co. in Sharon, Pennsylvanien, mit 25 Oefen gleicher Art. Im Jahre 1897 wurden in Wheeling, Westvirginia, für die Riverside Iron Works 60 Semet-Solvay-Oefen gebaut, eine Anlage, die mittlerweile sich auf 120 Oefen vergrössert hat und jetzt um weitere 120 noch vermehrt werden soll; in demselben Jahr erfolgte der Bau von ebenfalls 120 solcher Oefen für die Tennessee Coal, Iron and Railroad Co. in Ensley, Alabama. Im folgenden Jahr wurden in Halifax, Neuschottland, 10 Bienenkorböfen zu Semet-Solvay-Oefen eines etwas modificirten Systems umgebaut. In Detroit, Mich., ist eine Anlage gegenwärtig im Bau. — Die erste Anlage nach Otto-Hoffmann in Amerika besteht aus 60 von der Cambria Steel Co. in Johnstown, Pa., im Jahre 1896 errichteten Oefen. Man hatte im Anfang des Betriebes mit beträchtlichen Schwierigkeiten zu kämpfen, arbeitet jetzt aber schon seit mehreren Jahren mit vollständigem Erfolge. Die Anlage ist daher auch bereits um 100 Otto-Hoffmann-Oefen vermehrt worden und weitere 120 sollen demnächst hinzukommen. In den Jahren 1897 und 1898 wurden 120 Otto-Hoffmann-Oefen von der Pittsburg Gas and Coke Co. in Glassport, Pa., errichtet; ihr Zweck ist in erster Linie die Gaserzeugung, in zweiter die Koksbereitung. Die New England Gas and Coke Co. hat zur Zeit 400 Otto-Hoffmann-Oefen in Everett, Mass., im Betrieb, eine Erweiterung der Anlage um 800 Oefen ist geplant. 400 Oefen dieses Systems wurden ferner von der Dominion Iron and Steel Co. in Sidney, Cape Breton, erbaut. — Eine im Jahre 1896 durch die Latrobe Coal and Coke Co. in Latrobe, Pa., errichtete Anlage von 30 Newton-Chambers-Oefen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse arbeitet jetzt ohne letzteren Betrieb, da sich derselbe als nicht vortheilhaft erwiesen hat. Dagegen sind in Pocahontas, Va., 56 im Besitz der Southwest Virginia Improvement Co. befindliche Bienenkorböfen in Newton-Chambers-Oefen eines etwas ver-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 (Braunschweig 1901) S. 109.

änderten Systems umgewandelt worden und stehen seitdem in erfolgreichem Betriebe. (Eng. Min. 1901.) — Nach anderen Angaben waren im J. 1899 in Pennsylvanien 26 920 Koksöfen thätig. In Westvirginia waren es 8231, in Alabama 5206, in Tennessee 1727, in Virginia 1588 und in Colorado 1221 Oefen. Während im J. 1889 noch keine für die Erzeugung von Nebenproducten eingerichteten Koksöfen in Gebrauch waren, stellte sich die Zahl solcher Oefen im J. 1899 bereits auf 1020, welche 906 534 t Koks erzeugten. — Eines der wichtigsten Nebenproducte der Koksbereitung ist Leuchtgas, und da die Erzeugung des letzteren in Verbindung mit der Production von Koks mit keinen besonderen Kosten verbunden ist, so wendet sich in der Gasindustrie die Tendenz immer mehr dem Koksofenprocess zu. Der Plan geht dahin, an geeigneten Plätzen Koksöfen anzulegen und von dort aus das Gas unter starkem Druck in Röhren von verhältnissmässig geringem Durchmesser auf weite Entfernungen zu befördern. Das würde sowohl in der Gas- als auch in der Koksindustrie bedeutende Aenderungen, zugleich jedoch auch eine ansehnliche Erniedrigung des Gaspreises herbeiführen. (New-Yorker Handelsztg.)

Untersuchung von Brennstoffen. H. Langbein (Z. angew. 1901, 1260) bespricht die Brennwerthbestimmungen mit der calorimetrischen Bombe. Auf die mitgetheilten Bestimmungen sei verwiesen, da die Herkunft der Proben nicht angegeben ist. „Wem es auf Differenzen bis zu 1600 w nicht ankommt, der kann auch den Heizwerth nach H. v. Jüptner aus der Koksausbeute berechnen [1].“

Calorimetrische Brennwerthbestimmung. K. Kroeker (Z. angew. 1901, 444) vertheidigt sich gegen Langbein; die Berücksichtigung des im Calorimeter verflüssigten Wassers wurde zuerst von F. Fischer (J. 1885, 1207) angegeben [2].

Zur Bestimmung des Heizwerthes empfiehlt G. Lunge (Z. angew. 1901, 794) das verbesserte Parr'sche Verfahren. Das Calorimeter ist ein vernickeltes Kupfergefäss A (Fig. 8 S. 26) von etwas über 2 l Inhalt, aufgestellt in einem Gefässe aus Holzmasse C, welches in einem weiteren, ähnlichen Gefässe B steht. Die beiden Lufträume c und b und der aus einem Stücke bestehende Doppeldeckel G mit Lufthohlraum g geben zusammen mit der Holzmasse eine für die Praxis genügende Wärmeisolirung. Das Reactionsgefäss („Patrone“) D (Fig. 8 u. 9) ist ein starker, vernickelter Messingcylinder, unten und oben durch Deckel mit gutem Schraubengewinde unter Anwendung von Lederscheiben verschlossen, von etwa 35 cc Inhalt. Der untere Deckel I ruht auf einem mit dem Einsatzcylinder E verbundenen conischen Lager F; der obere Deckel verlängert sich in ein Ansatzrohr H, welches durch

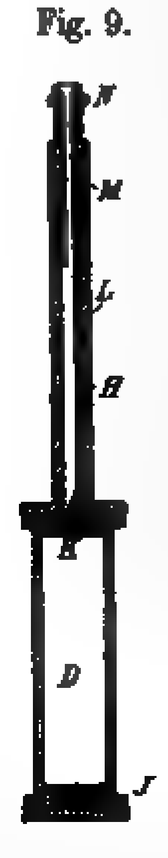
1) Die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien von H. v. Jüptner, Sammlung chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Ahrens, II. Bd., 12. Heft, 1898.

2) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl. (Stuttgart 1901) S. 26.

G hindurch nach aussen reicht und auf das man die Schnurrolle *P* mit Reibung aufstecken kann. Vier Schraubenflügel *hh* werden durch federnde Klammern auf *D* aufgesteckt und dadurch und den kurzen Cylinder *E* wird bei Umdrehung von *D* vermittels einer Raabe'schen Turbine ein Strom erzeugt, der bei genügender Geschwindigkeit das Wasser von oben nach unten saugt und in der Pfeilrichtung unten aus *E* austreibt, so dass das Wasser vollkommen durchgemischt und die Temperatur innerhalb des Calorimeters ausgeglichen wird. Die Schraubenflügel *h* sind so angebracht, dass der Wasserstrom zunächst entlang dem Cylinder *D* hinunter und dann ausserhalb *E* in die Höhe geht, wenn die Drehung nach rechts geht. Fig. 9 zeigt, dass das Rohr *H* inwendig ein engeres, seitlich geschlitztes Rohr *L* enthält, welches unten in ein conisches Ventil *K* ausläuft, wodurch, mittels der lose eingelegten Spiralfeder *M*, die Verbindung mit dem Innern von *D* abgesperrt ist, wenn man nicht oben bei *N* das Rohr *L* drückt. Dadurch wird der Austritt von Gasen während der Verbrennung verhindert, aber ein als Initialzünder dienendes, glühendes Stückchen Eisendraht, das man oben bei *N* hineinwirft, und das in dem Schlitze von *L* sofort auf das Ventil *K* fällt, kann durch plötzliches Niederdrücken von *N* in das Innere von *D* gelangen. Im Deckel *G* ist schliesslich noch ein Loch von 8 bis 9 mm Durchmesser angebracht, durch welches ein feines Thermometer eben hindurchgeht, das man mittels einer aufgesteckten dicken Gummischeibe so einhängt, dass der untere Rand seines Gefässes etwa bis zur halben Tiefe von *A* hineinragt. — Man stellt das Doppelgefäss *CB* auf einen festen Tisch im Bereiche einer bewegenden Kraft (Raabe'sche Wasserturbine). Das Calorimetergefäss *A* wird, um Verspritzen von Wasser zu verhüten, ausserhalb der Holzhülle mit 2 *l* Wasser gefüllt; man muss überhaupt dafür sorgen, dass weder die Aussenseite von *A*, noch die Innenseite der Isolirhülle *C* mit Wasser benetzt wird, was durch dessen Verdunstung einen Fehler in der Temperaturablesung hervorrufen würde. Die Temperatur des Wassers sollte etwa 2° unter der Zimmertemperatur sein. Das Gefäss *A* wird nun sorgfältig in *C* eingesetzt und ist nun bereit zum Empfang des Reactionsgefässes *D*. — Man trocknet es inwendig und auswendig vollständig ab, am besten unter gelinder Erwärmung auf einem Sandbade u. dgl. und schraubt den unteren Deckel *I* dicht auf,

Fig. 8.

Fig. 9.



zuerst mit der Hand und zuletzt durch eine Drehung mit dem kleinen, dem Instrument beigegebenen Schlüssel. Man bringt die nöthige Menge Natriumsuperoxyd, etwa 10 g, hinein, welches durch ein Sieb mit höchstens 1 mm weiten Oeffnungen gesiebt sein sollte. Am besten bewahrt man das Reagens in einem weithalsigen, verstöpselten Glase auf, in dem ein (den Apparaten beigegebener) gestielter Messbecher aus vernickeltem Messing mit eingeschlossen ist, der 10 g des Reagens fasst und nach dem Gebrauche sofort wieder in das Glas gesteckt wird. Nach dem Natriumsuperoxyd bringt man von der zu prüfenden Kohle entweder 0,5 oder 1 g, darauf event. die übrigen Reagentien in den Cylinder, schraubt sofort den Deckel auf, schüttelt das Gefäss gut um, wobei man den Ansatz *N* mit einem Finger nach oben drückt, damit nicht zufällig das Ventil *K* aufgeht und etwas Mischung in das Innere von *L* gelangt, klopft dann leicht auf, damit die Mischung sich setzt, probirt das Ventil *K* durch Anschlagen, um sich zu überzeugen, dass es leicht spielt, steckt die Federklammern *h* an und setzt nun das Gefäss *D* in *A* so ein, dass es auf dem conischen Zapfen am Boden aufruht. — Die zu prüfende Kohle muss durch ein Drahtsieb von 0,3 mm Maschenweite gesiebt werden; nur bei hartem Anthracit ist noch fernere Zertheilung nöthig, wozu man z. B. ein Stück Beutelseide unter das Drahtsieb einschieben kann. Braunkohlen muss man unbedingt vorher etwa 1 Stunde bei 105 bis 110° trocknen; man wägt davon genau 1 g ab, ohne weiteren Zusatz, und schüttet dies zu dem schon im Reactionsgefässe befindlichen Inhalte eines Messbechers, d. i. etwa 10 g gesiebtem Natriumsuperoxyd, worauf man, wie beschrieben, abschliesst und 1 bis 2 Minuten durchschüttelt. Steinkohlen braucht man, falls sie nicht über 2 oder höchstens $2^1/_2$ Proc. Feuchtigkeit enthalten, nicht zu trocknen, wohl aber bei mehr Feuchtigkeit. Bei gewöhnlichen, bituminösen Steinkohlen wägt man genau 0,5 g ab und dazu genau 0,5 g fein gepulverte reine Weinsäure; dies kommt wieder zu einem Messbecher (10 g) Na_2O_2. Bei harten Kohlen, Anthraciten u. dgl. pulverisirt man feiner, wie schon erwähnt, wägt genau 0,5 aus und setzt dazu genau 0,5 fein gepulverte Weinsäure und 1 g Kaliumpersulfat, was alles zu einem recht vollen Messbecher voll Na_2O_2 kommt. — Der Deckel *G* wird aufgesetzt, die Schnurscheibe *E* aufgesteckt, die Schnur darüber gelegt und das Thermometer *r* so eingesteckt, wie es die Figur zeigt. Man setzt die Raabe'sche Turbine in Bewegung, so dass die Rolle *E* sich in der Richtung eines Uhrzeigers mit etwa 150 Umdrehungen die Minute bewegt, und lässt rotiren, bis das Thermometer constant geworden ist, was nach etwa 3 Minuten der Fall sein wird, worauf man abliest; der Motor geht natürlich bis zu Ende des Versuches ununterbrochen weiter. — Die Zündung wird bewirkt durch ein glühendes Stückchen Eisendraht von 2,5 mm Durchmesser, 10 mm lang. Ein solches Stückchen soll etwa 0,4 g wiegen und kann sehr oft gebraucht werden, bis sein Gewicht erheblich unter 0,4 g fällt. Bei vielen Versuchen hat es sich herausgestellt, dass weiches Eisen für diesen Zweck weit geeigneter als Nickel, Kupfer, Silber und

selbst Platin ist. Es schmilzt nicht, wie die drei ersten Metalle es unter Bildung von Superoxyden thun, und bedeckt sich gleich das erste Mal mit einer fest anhaftenden schwarzen Kruste von Fe_3O_4, welche es für lange Zeit schützt. Bei obigem Gewichte und bei einer Temperatur von 700° entspricht die durch das Eisen eingeführte Wärmemenge einem Betrage von $0{,}400 \times 0{,}12 \times 700 = 33{,}6$ c, entsprechend einer Temperaturerhöhung im Calorimeter von 0,016°. Da man nur auf 0,005° abliest, so setzt man dafür einen constanten Abzug von 0,015°. Man fasst das Eisenstückchen mit der beigegebenen gekrümmten Pincette so, dass es senkrecht nach unten zeigt, erhitzt es in der Bunsenbrennerflamme bis zur Rothglut, lässt es oben in *N* hineinfallen und drückt *N* mittels der Pincette scharf und unter schnellem Loslassen herunter, so dass das Eisen aus *K* herausfällt, ohne dass Gas durch *L* entweicht. Sofort hört man ein einige Secunden dauerndes Geräusch, und das Thermometer steigt erst schnell, dann langsam; nach 4 bis 5 Minuten ist das Maximum erreicht, was etwa 5 Minuten constant bleibt und abgelesen wird. — Der Versuch ist nun beendigt. Man stellt den Motor still, entfernt das Thermometer, dann die Scheibe *P*, nimmt den Deckel *G* ab, hebt das Blechgefäss *A* mit der Patrone *D* heraus, entfernt die Federklammern *hh*, schraubt die beiden Deckel *H* und *I* ab und legt den Cylinder *D* in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale, worauf sein Inhalt unter starker Erwärmung sich auflösen wird. Beim Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure kann man erkennen, ob unverbrannter Kohlenstoff vorhanden ist, in welchem Falle natürlich der Versuch verloren ist. Dies tritt aber nur bei Anthracit ein, wenn man aus Versehen den Zusatz von Kaliumpersulfat weggelassen hat; bei Steinkohlen genügt der Zusatz von Weinsäure, und bei Braunkohlen fällt auch dieser weg und wird durch Verdoppelung der Kohlenmenge ersetzt.

Die Berechnung der Resultate geschieht wie folgt. Der Wasserwerth des von der Standard Calorimeter Co. in Champaign gelieferten (von Max Kaehler & Martini verkauften) Instrumentes ist = 123,5 g. Einschliesslich des Wassers selbst haben wir 2123,5 g. Von der entwickelten Wärme t' — t kommt 73 Proc. auf die Verbrennung selbst, 27 Proc. auf die Reaction der Verbrennungsproducte mit dem Na_2O bez. Na_2O_2. Wenn man also 1 g Kohle verbrennt, was bei Braunkohle geschieht, so werden $0{,}73 \times 2123{,}5\,(t' - t)$ Cal. entwickelt $= 1550\,(t' - t)$. Man braucht also von der abgelesenen Grösse t' — t nur 0,015° für die mit dem heissen Eisendraht eingeführte Wärme abzuziehen und den Rest mit 1550 zu multipliciren, um den Brennwerth für 1 g der Kohle zu ermitteln. Bei Steinkohle verwendet man nur 0,5 g, müsste also den abgelesenen Temperaturunterschied mit 3100 multipliciren. Vorher muss man aber die nach vielen Versuchen für 0,5 g Weinsäure + 0,4 g Eisen von 700° gültige Zahl 0,85° abziehen. Bei Anthracit gilt Folgendes. 1 g Persulfat für sich zeigt mit 0,4 Eisen eine Temperaturerhöhung von 0,155°. Da man aber nur ein Eisenstückchen für die Zündung braucht, so beträgt der gesammte Abzug für 0,5 g Weinsäure, 1 g Persulfat und 0,4 g Eisen: $0{,}85 + 0{,}155 - 0{,}015 = 0{,}99°$. Wenn das Natriumsuperoxyd zu viel Feuchtigkeit angezogen hat (was bei grösseren, öfters der Luft ausgesetzten Vorräthen eintreten kann), so fallen die Resultate zu hoch aus. Man muss dann einen Controlversuch mit 0,5 g reiner Weinsäure und etwa $^2/_3$ Messbecher voll Natriumsuperoxyd (etwa 7 g) machen. Falls dabei die Temperatur im Calorimeter um mehr als 0,85° steigt, so muss man dies beim späteren

Gebrauche in der Art anrechnen, dass man für je 0,1° der beobachteten Mehr-Steigerung immer 0,15° (als Betrag für einen vollen Messbecher des Reagens) der obigen Correction hinzufügt.

Ueber die „Bombe" schreibt Lunge: „Diese Apparate sind immer noch ziemlich theuer, wenn man allen unvermeidlichen Zubehör berücksichtigt. Einschliesslich der feinen Thermometer, der Rührwerksmaschine, der Sauerstoffbombe u. s. w. dürfte man auf etwa 1200 Mark rechnen müssen und kann eigentlich ganz genaue Resultate nur erwarten, wenn man in einem eigenen, vor Temperaturschwankungen möglichst geschützten Locale arbeitet, in dem der Apparat fest aufgestellt ist. Die Manipulation mit stark comprimirtem Sauerstoff, sowie die sonstigen Operationen, erfordern immerhin ziemliche Uebung und es ist gar nicht daran zu denken, den Apparat wenig erfahrenen jungen Leuten in die Hand zu geben. Die verschiedenen Correctionen erfordern besondere Arbeit und Zeit; ob sie sich zum Theil ohne erheblichen Schaden ersparen lassen, ist bekanntlich eine umstrittene Frage, in die ich mich in keiner Weise einzumischen gedenke. Einer der grössten Uebelstände ist das leichte Schadhaftwerden des Emails der Bombe, die sich dann überhaupt nicht mehr repariren lässt." (Ref. kann sich dem anschliessen; er zieht aber auch jetzt noch die Verbrennung im Sauerstoffstrome [1]) vor. F.)

Arsenik in verschiedenen englischen Kohlen und Koks und deren Asche wurde von W. Shmith und L. Jenks (J. Chemical 1901, 437) nachgewiesen.

Erdöl, Paraffin.

Den Vorgang bei der Filtration von Petroleum durch Floridaerde prüften C. Engler und E. Albrecht (Z. angew. 1901, 889), desgl. die Petroleumeinschlüsse in Muschelkalk von Roth-Malsch in Baden (das. S. 913).

Die Erdölgewinnung in Rumänien hat bedeutend zugenommen; 1899/1900 betrug sie 224 752 t. (Glf. 1901, 493.)

Im Petschorabecken, Gouvernement Archangelsk, sollen bedeutende Mengen Petroleum entdeckt worden sein. Schon lange kannte man ein bescheidenes Petroleumvorkommen am Flusse Uschta, der sich von Westen her in die Ischma, einen südwestlichen Nebenfluss der Petschora, ergiesst. Dieses hatte indess für die Praxis wenig Bedeutung. Jetzt aber sind in diesem nördlichsten Theile des russischen Reiches Petroleumquellen erbohrt worden, die bei genauer Untersuchung sich noch viel reichhaltiger erwiesen haben, als man anfangs glaubte. Es wurden Bohrlöcher versuchsweise bis auf 160 m hinabgetrieben und sehr grosse Vorräthe dieses natürlichen Oeles entdeckt; sie sollen denen vom Kaspischen Meere an Menge und Reichhaltigkeit gleichkommen. Die Sachverständigen sind der Hoffnung, dass das ganze Gebiet grosse Schätze von Petroleum noch unter seiner Oberfläche birgt.

Die Erdölfelder in Texas lieferten im J. 1896 1450 Fass, im letzten Jahre etwa 980 000 Fass. Neuerdings sind auch zwei Springquellen von 70 000 und 100 000 Fass täglich erbohrt (Berghzg. 1901, 384).

---

1) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 24.

Nach C. Richardson und Wallace (J. Chemical 1901, 690) ist das Erdöl aus der Jefferson Grafschaft, Texas, sehr gut verwerthbar als gefahrloses und zweckentsprechendes Feuerungsöl, trotz seines hohen Gehaltes an Schwefel (1,75 Proc. S). Da aber das Oel so grosse Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und deren Schwefelderivate enthält, und da die gesättigten Kohlenwasserstoffe, wenn man sie ohne Rücksichtnahme auf die Kosten raffinirt, dicyklische Polymethylene sind, welche sich nicht zu Leuchtzwecken eignen, wie es vom californischen Oele bekannt ist, so ist es nicht wahrscheinlich, dass das Texasöl je in anderer Weise als zu Feuerungszwecken Verwendung finden kann.

Erdöl in den Vereinigten Staaten. Die Gesammtzahl der in den Apalachischen und Lima-Indiana-Feldern vollendeten Bohrungen betrug im letzten Jahre 13 368, von denen 2418 trocken waren; im J. 1898 waren von 7186 Bohrungen 1539 trocken. In dem Ohio-Oelfelde hat die Entwickelung sehr günstige Fortschritte gemacht, und diesem Umstande ist es auch zu verdanken, dass die Production des südöstlichen Ohio von 2 147 610 Fass im Jahre 1898 auf 4 764 135 Fass im letzten Jahre gestiegen ist. Dagegen haben die in dem neuesten Oel-District, dem Corsicana-Feld im Staate Texas, erzielten Resultate den Erwartungen nicht entsprochen, wenngleich die Production eine Zunahme von 122 943 Fass gegen die vorjährige aufzuweisen hat. Im J. 1898 stellte sich die Zunahme auf 480 095 Fass. Von der ganzen Jahres-Production entfielen auf das Apalachische Feld 57,97 Proc., auf das Lima-Indiana-Feld 35,48 Proc. und auf alle anderen Felder zusammengenommen 6,55 Proc. Im vorhergehenden Jahre stellte sich das Verhältniss folgendermaassen: Apalachisches Feld 57,28, Lima-Indiana-Feld 36,70 und alle anderen Felder 6,02 Proc. In den einzelnen an der Production betheiligten Staaten wurden die folgenden Mengen erzielt:

Staat	Mengen in Fass à 42 Gall.	Werthe in Doll.
Californien	2 642 095	2 508 751
Colorado	390 278	404 110
Illinois	360	1 800
Indiana	3 848 182	3 363 738
Kansas	69 700	52 275
Kentucky	18 280	17 256
Missoury	132	205
New-York	1 320 909	1 708 926
Ohio	21 142 108	20 966 304
Pennsylvanien	13 053 603	17 053 410
Texas	13 910 630	18 014 766
Wyoming	5 560	39 920
zusammen	57 070 850	64 603 904

In Californien hat auch während des vergangenen Jahres eine sehr lebhafte Thätigkeit geherrscht. Besonders günstige Ergebnisse haben die in der Kern-Grafschaft ausgeführten Bohrungen ergeben, auch südlich und westlich von Barkerstown sind neue Gebiete erschlossen worden. (Vgl. Statistik.)

In Peru haben die beiden im Departement Piura an der Meeresküste gelegenen Productionsstätten Talara und Zorritos in den Jahren 1897 bis 1899 folgende Mengen von Erdöl einschliesslich Mineralöl, Kerosin, Benzin, Gasolin und künstliches Terpentinöl (Aguarraz) ergeben (in Millionen Liter):

	1897	1898	1899
Werk Talara	3,88	13,42	13,54
„ Zorritos	2,76	3,72	6,28
Insgesammt	6,64	17,14	19,83

Die Erdöllager Nord-Perus sind bisher nur zum geringsten Theil erschlossen, da die beiden genannten Werke nur an 2 Punkten unmittelbar am Meeresgestade Erdöl fördern, während die Oel führenden Schichten auf eine Länge von etwa 160 und eine Breite von etwa 20 Seemeilen festgestellt sind. Talara zählt zur Zeit 101 Bohrlöcher, von denen nur 68 in Betrieb sind; in Zorritos werden sogar nur 40 von 161 ausgebeutet.

Zum Reinigen von Mineralölrückständen wird nach A. Daeschner (D. R. P. Nr. 121 690) in einem doppelwandigen, mit Wasserdampf oder heissem Wasser heizbaren, cylindrischen Kessel, welcher conischen Boden und Ablasshahn sowie trichterförmigen Deckel und Abzugsrohr besitzt, 3 bis 4 Th. Mineralölrückstände mit ungefähr 1 Th. vorgenannter, alkoholischer Natronlauge mittels Rührgebläse oder Rührwerk in der Kälte tüchtig emulgirt, alsdann auf etwa 70° erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis sich die alkoholische Natronlauge durch den Bodenhahn (zweckmässig in eine mit diesem verbundene Spiritusblase) als dunkelroth bis schwarz gefärbte, im auffallenden Lichte grüne, klebrige und charakteristisch riechende Flüssigkeit abziehen lässt. Alsdann wird der Cylinderinhalt auf etwa 100° weiter erhitzt und durch Einströmen von überhitztem Wasserdampf von den letzten Alkoholantheilen, welche behufs Wiedergewinnung des Alkohols eine mit dem cylindrischen Deckel verbundene Kühlung passiren, befreit. An Stelle des überhitzten Dampfes kann auch ein heisser Luftstrom Verwendung finden. Bei Rückständen mit etwa 4,6 Proc. durch alkoholische Natronlauge extrahirbaren Antheilen wird mit dem angegebenen Mischungsverhältniss ein selbst in Benzin von 0,685 spec. Gew. lösliches Mineralöl gewonnen, welches den meisten Anforderungen an ein dunkles, harzfreies Schmieröl völlig genügt. — Die alkoholische Natronlauge wird in der Spiritusblase vom Alkohol befreit und, wenn dies geschehen ist, erkalten gelassen, wobei sich das von der Natronlauge aufgenommene Harz, genannt „Seifenharz“, an der Oberfläche ausscheidet, so dass die Natronlauge an dem Bodenhahn abgezogen und wiedergewonnen werden kann.

Petroleumäther enthält nach Balbiano und Paolini (Chemzg. 1901, 932) Hexylen, C_6H_{12}, welcher bei der Oxydation Aceton und Propionaldehyd bildet.

Entflammbarkeit des Leuchtpetroleums. Nach Steingraber (Oesterr. Chemzg. 1901, 590) üben nur Benzine mit einem

Siedepunkt unter 100° einen starken Einfluss auf die Entflammbarkeit aus. Die Benzine von 100 bis 110° müssen schon in bedeutenderer Menge vorhanden sein (durchschnittlich 10 Proc., nur in einem Falle 6,4 Proc.), um den Entflammungspunkt bis 21° herabzudrücken. Die Benzine von 110 bis 120° sind natürlich weit weniger wirksam. Daraus geht hervor, dass man sich bei der Rohöldestillation des Benzins und Leuchtöls des Thermometers und nicht des Aräometers bedienen sollte. Die Trennung der einzelnen Fractionsgruppen wäre eine prägnantere, die Ausbeute an Leuchtöl in einer Operation (ohne Benzinrectification) eine grössere. Die Schwierigkeiten, die sich in der Praxis diesem Gebrauche entgegenstellen, sind nicht allzu schwer zu beseitigen. Der Paraffingehalt der Rohöle müsste selbstverständlich sehr in Betracht gezogen werden und zwar mit Rücksicht darauf, dass bekanntlich mit den Dämpfen der niederer siedenden Theile immer wechselnde Mengen der höher siedenden Antheile mitgehen. Wenn man nun die obere Fractionsgrenze für Leuchtpetroleum mit 300° annimmt, so liegt bei der Destillation stark paraffinhaltiger Rohöle die Gefahr vor, dass bei hoher Temperatur grössere Mengen von Paraffin in das Leuchtpetroleum hineingelangen, wohl nicht zum Vortheile für das Product. Bei Verarbeitung solcher Rohöle wird das Aräometer immer gute Auskunft geben.

Die Erdwachs- und Petroleumindustrie Boryslaws bespricht Seifert (Z. Bergh. 1901, 87). Das Erdwachs gelangt zum kleinsten Theile (2 Proc.) als Stuffwachs mit einem Gehalt von 40 bis 50 Proc. an reinem Schmelzwachs, zum weitaus grössten Theile (98 Proc.) als Lep oder Haufwerk zur Förderung. Während das Stuffwachs durch Umschmelzen gereinigt wird, verarbeitet man das Haufwerk auf drei Mittelproducte, auf Klaubwachs durch Handschneiden, auf Waschwachs durch Verwaschen und auf Lepwachs durch Schmelzen, von denen die beiden ersteren ebenfalls einem Schmelzprocesse unterworfen werden und Schmelzwachs liefern. Als Rückstände verbleibt taubes Gestein, das auf die Halde kommt. Der Wasch- wie der Schmelzprocess sind denkbar einfach. Der erstere wird in Wasserbottichen von 1 m Durchmesser und 0,5 m Höhe, der letztere in gusseisernen flachen Schaalen oder trichterförmigen Kesseln von 1,2 cbm Rauminhalt derart ausgeführt, dass man das oben schwimmende ausgewaschene bez. ausgeschmolzene Wachs ausschöpft. Das erstere, der Waschgrus, und das letztere, der Lepgrus, werden beide besonders eingeschmolzen und in Formen von der Gestalt eines abgestumpften Kegels und einem Gewicht von etwa 38 k gegossen und bis zum Versandt in Magazine eingelagert. Von dem gewonnenen Versandtwachs kommen 70 Proc. vom Stuffwachs und 30 Proc. vom Lep, aus dem 9 Proc. als Wachs-, 2 Proc. als Klaub- und 19 Proc. als Lepgrus gewonnen werden. Das durchschnittliche Ausbringen aus der gesammten Förderung schwankt zwischen $1^1/_2$ bis 2 Proc., das aus dem Lep zwischen 0,25 bis 0,3 Proc. und nicht, wie oft irrthümlich angegeben wird, 0,3 bis 1 Proc.

Montanwachs aus Schweelkohle enthält nach E. v. Boyen (Z. angew. 1901, 1110) Montansäure der Formel $C_{29}H_{58}O_2$. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 83 und 84° (Hell). Die Kali- und Natronsalze sind in heissem Wasser leicht löslich und scheiden sich bei starker Verdünnung mit Wasser gallertähnlich aus. Im Alkohol sind die Salze etwas schwerer löslich; sie krystallisiren daraus in Nadeln. Das Magnesiumsalz, welches aus dem Kalisalz dargestellt wurde, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Die Säure selbst ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in wolligen Krystallgebilden. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Säure, concentrirte Salpetersäure wirkt selbst bei längerem Kochen nicht merkbar ein. In geschmolzenem Zustande erkaltet zeigt die Montansäure strahlig glänzende Textur, ähnlich wie das chinesische Wachs. Der zweite Bestandtheil des Montanwachses, wahrscheinlich ein Alkohol, wird von der Säure getrennt durch Heisspressen mit Benzin oder ähnlichen Lösungsmitteln, mit denen er in Lösung geht, während die hochschmelzende Montansäure in den Presstüchern bleibt. Aus der Benzinlösung lässt man den Körper fractionirt krystallisiren und sammelt die von 60 bis 65° schmelzenden Fractionen. Dieselben werden mit gewöhnlichem Alkohol und Natronlauge behandelt, um die letzten Reste der Säure in Lösung zu bringen. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich nach Zusatz von Wasser gut ab und erstarrt zu einem durchsichtigen Kuchen, der dann in gleicher Weise nochmals gereinigt und wiederholt aus Benzin umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°. Die Verbindung löst sich leicht in Benzin, schwerer in Alkohol. Durch starke Schwefelsäure wird sie bei erhöhter Temperatur noch leichter als die Montansäure zerstört. Salpetersäure oxydirt sie nach längerem Kochen auf dem Wasserbad zu niedrig schmelzender Fettsäure, die noch nicht näher untersucht worden ist. — Dass durch Behandlung mit grossen Mengen starker Schwefelsäure direct Montansäure erhalten wird, beweist noch nicht das Vorhandensein derselben als freie Säure im Bitumen, denn die Schwefelsäure kann hier wie bei den meisten hochmolecularen Fettsäureestern eine ähnliche Spaltung wie der überhitzte Dampf bewirken. Für die wissenschaftliche Forschung ist jedenfalls die Thatsache von Bedeutung, dass aus dem Bitumen durch Dampfdestillation immer nur diese beiden Körper erhalten werden. Dass dabei Mineralöle entstehen, ist unwesentlich, da dieselben nur von secundärer Zersetzung herrühren und ihre Menge durch gut geleitete Destillation auf ein Minimum zu beschränken ist.

Gewinnung der Paraffine aus Braunkohlentheer. Das Verfahren von R. Pauli (D. R. P. Nr. 123101) beruht auf der Eigenschaft des Alkohols, selbst in der Kälte äusserst leicht die im Theer enthaltenen Harze, Kreosote und Oele zu lösen, wodurch die Abscheidung der Harze mittels Säure und Alkali, was bei den bisherigen Verfahren unumgänglich nöthig ist, um ein einigermaassen handelsfähiges Paraffin zu gewinnen, unnöthig wird. 100 Th. Theer werden in 1000 Th. 90proc. Alkohol bei 80° in einem Autoclaven gelöst. Die

Lösung wird in eiserne Zellen geführt und daselbst auf eine jeweils bestimmte Temperatur abgekühlt. Nach dem Auskrystallisiren des Paraffins lässt man die Lösung sammt dem darin suspendirten Paraffin in eine Centrifuge laufen, wo der Alkohol nebst sämmtlichem Harz, Kreosot und Oel abgeschleudert wird. Hierauf wird mit etwa 100 Th. Alkohol nachgespült und die nun schöne, vollkommen weisse Paraffinmasse (10 bis 20 Th.) zum Abtreiben der letzten Alkoholreste bei 80° aus einem mit Dampfschlange versehenen Behälter abdestillirt, in demselben Behälter abgeblasen und mit Knochenkohle, wie bei dem alten Verfahren, vollständig entfärbt. Das nach diesem Verfahren dargestellte Paraffin übertrifft durch seine schneeweisse Farbe an Aussehen das nach den bekannten Verfahren dargestellte. — Der Theer enthält alle Paraffine vom Schmelzpunkt 72° bis 22°. Hauptsächlich sind es die hochschmelzenden Paraffine, welche für die Technik, wie z. B. für die Herstellung von Kabeln, Isolationen, transportablen Accumulatoren, Dichtungen u. dgl. einen besonderen Werth haben und nach dem vorliegenden Verfahren in einfacher Weise gewonnen werden können, während die jetzigen Verfahren nur Paraffine von niedrigem Schmelzpunkt, etwa 58°, liefern. Verändert man daher die lösende Eigenschaft des Sprits für Paraffine durch Zusatz von Wasser oder Aether und verfährt sonst nach dem oben angegebenen Verfahren, so zeigt dasselbe gegenüber dem bisherigen Verfahren (angeblich) folgende Vortheile: 1. Man kann die höchstschmelzenden Paraffine (bis zu 72° und mehr) aus dem Theer isoliren. 2. Man kann nahezu sämmtliches (zum mindesten aber mehr wie mit den alten Verfahren) Paraffin in einer Operation innerhalb weniger Stunden aus dem Theer gewinnen. 3. Desgleichen lassen sich die niedrigst schmelzenden Paraffine gewinnen, die bei dem alten Verfahren in die Press- und Ablauföle gehen. 4. Die Rectification der Oele (Siedepunkt 180 bis 220°) wird dadurch wesentlich verbilligt, da bei dem Abtreiben des Paraffins bei fünfmaliger Rectification bei dem enorm hohen Siedepunkte 380 bis 400° bedeutend an Feuermaterial, Gefässen und Arbeit gespart wird. 5. Die leichten Theeröle, die beim Reinigen des Paraffins durch Filterpressen bei den üblichen Verfahren verloren gehen (etwa 14 Th. auf 500 Th. Theer), bleiben erhalten. 6. Die Arbeit der vielen Filtrirpressungen bleibt erspart.

Die Braunkohlenschweelgase werden immer mehr zum Betriebe von Gasmotoren verwendet [1]). Das von Theer befreite Schweelgas wird aus den Condensationsrohren abgesaugt und durch eine Reinigeranlage nach einem Gasbehälter geführt. Die Riebeck'schen Montanwerke und die Werschen-Weissenfelser Braunkohlen-A.-G. in Halle a/S. haben zunächst mit kleinen Motoren Versuche angestellt, und da diese gute Ergebnisse zeigten, so ist die erstgenannte Firma zur Aufstellung eines 100pferdigen Motors auf der Grube Kupferhammer bei Oberröblingen geschritten. Nachdem dieser etwa 3 Jahre im Betrieb

1) Vgl. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 115.

war, hat man einen zweiten Motor von gleicher Leistung aufgestellt. Die an zweiter Stelle genannte Firma hat auf ihrer Grube „Emma" in Streckau innerhalb der Jahre 1897 bis 1899 eine Anlage von drei 125pferdigen Gasmotoren ausgeführt. Dort befindet sich eine Schweelerei mit 40 Cylindern, deren Gase in einem mit Wasser berieselten Scrubber und 2 mit Lux'scher Masse gefüllten Kasten gereinigt und in einem Gasbehälter von 150 cbm gesammelt werden.

Das bei der trockenen Destillation der Braunkohlen gewonnene Schweelwasser enthält nach Th. Rosenthal (Z. angew. 1901, 666): Aldehyde, gesättigte und ungesättigte; von den ersteren wurde der Acetaldehyd isolirt; Ketone, von denen das Aceton und das Methyläthylketon isolirt und untersucht wurden; Methylalkohol und Acetonitril.

Leuchtgas.

Zur Gewinnung von Leuchtgas werden nach Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft und J. Bueb (D. R. P. Nr. 119 473) die Gasretorten mit einer Kohle beschickt, welche vorher im Desintegrator fein gemahlen und stark mit Wasser genetzt worden ist. Mit solcher stark angenetzten und gepulverten Kohle werden die wagrechten oder geneigten Retorten der Gasanstalten vollständig gefüllt und dann in bekannter Weise erhitzt. Es ergibt sich alsdann als Nebenerzeugniss ein Koks, welcher überall da mit Vortheil verwendet werden kann, wo man bisher nur den Koks der Kokereien verwenden konnte.

Retortenofen mit schräg liegenden Retorten von E. Derval (D. R. P. Nr. 118 453) hat den Zweck, dass die Retorten an jeder Stelle leicht auf eine genügend hohe Temperatur gebracht werden können. In Fig. 10 bis 13 geben die schwarz gefiederten Pfeile den Weg der zur Verbrennung der Kohlenoxydgase nöthigen Secundärluft, die nicht gefiederten Pfeile den Weg der aus dem Gaserzeuger kommenden unverbrannten Kohlenoxydgase und die weiss gefiederten Pfeile den Weg an, welchen die verbrannten Kohlenoxydgase bez. die Flammen und Rauchgase einschlagen. Die Primärluft, welche die im Gaserzeuger enthaltene Brennstoffschicht zu durchströmen und zur Erzeugung der zu verbrennenden Kohlenoxydgase beizutragen hat, tritt

Fig. 10.

in üblicher Weise durch den Rost unterhalb des Gaserzeugers ein. *a* ist der Gaserzeuger für Koks oder Steinkohle, *b* der Fülltrichter für den Gaserzeuger, *c* der Regenerator, welcher die Wärme der abziehenden Gase ausnutzt, um die zum Verbrennen der Gase nöthige Secundärluft vorzuwärmen, *d* der Rauchschieber, *e* die Verbrennungskammer, *f* der Fuchs, *g* der erste Zuströmungskanal für warme Secundärluft nach der Verbrennungskammer, *h* der zweite Zuströmungskanal für heisse Secundärluft nach der Mitte der seitlichen Retorten, *i* der kleine Hilfs-Luftzuströmungskanal, welcher es gestattet, die Gase im Gaserzeuger selbst nach Bedarf zu erhitzen, *k* sind die Retorten von etwas kegelförmiger Gestalt, *l* die Halteriegel, welche dazu dienen, die in die Retorten geschütteten Kohlen zurückzuhalten; *m* ist die Schutzschicht aus Scharmotte an der Stirnwand des Ofens. — Als neu wird beansprucht, dass die Gase bei *e* nur theilweise verbrannt werden, und dass sie erst, nachdem sie einen grossen Theil ihrer Wärme an die unteren Strecken der Retorten abgegeben haben, durch völlige Verbrennung bei *h* dazu befähigt werden sollen, auch die oberen Strecken der Retorten zu beheizen. Es ist daher die annähernd gleichmässige Beheizung auch der zuletzt von den Gasen bestrichenen Obertheile der Retorten gesichert. Indem dem Gasstrome an verschiedenen Stellen seines Weges durch den Ofen,

Fig. 11.

Fig. 12.

AA BB CC DD

d. h. wiederholt Secundärluft zugeführt wird, entsteht eine stufenweise Verbrennung des Kohlenoxydgases. Der Kohlenoxydgasstrom, der durch die nicht gefiederten Pfeile bezeichnet ist und welcher am hinteren Ende des Gaserzeugers austritt, kann auf eine beliebig hohe Temperatur gebracht werden, indem man durch die in den Raum *e* mündende Oeffnung *g* eine genügende Menge Secundärluft eintreten lässt. Die Oeffnung *g* bildet das Ende des Kanales *c* im Regenerator, in welchen der Luftstrom durch den Schieber *n* eintritt. Dadurch, dass man diese erste Zuströmung warmer Secundärluft zu dem aus dem Gaserzeuger kommenden Gasstrome durch den Luftschieber *n* regelt, kann man den unteren Theil der Retorten durch Verbrennung eines Theiles des im Gasstrome enthaltenen Kohlenoxydes auf eine bestimmte Temperatur bringen. — Um den mittleren und oberen Theil der seitlichen Retorten ebenfalls auf die geeignete Temperatur zu bringen, genügt es, den im Gasstrome, nach erfolgtem Durchfliessen des Raumes *e*, noch enthaltenen Ueberschuss an Kohlenoxyd vollkommen zu verbrennen. Man erzielt dies, indem man einen zweiten Schieber *o* genügend weit öffnet, welcher den obersten Kanal des Regenerators regelt, der die zweite Zuführung heisser Secundärluft nach dem unterhalb der Seitenretorten gelegenen Raum *h* und zu den Flammgasen bewirkt. Die Feuergase umspülen in Richtung der weiss gefiederten Pfeile zunächst die Retorten, dann die Regeneratoren *c*, um endlich durch die Schieber *d* nach dem Fuchs *f* abzuziehen. Der kleine Luftzuströmungskanal *i* hat den Zweck, bei Anwendung von Kohle als Brennstoff eine stärkere Erhitzung der Retorte unmittelbar oberhalb des Gaserzeugers zu bewirken. — Die Einrichtung zum stufenweisen Zuführen und Verbrennen der in *a* erzeugten Gase in dem Verbrennungsraum des Ofens ermöglicht angeblich, die Retorten mit Hilfe von Koks, Steinkohlen oder Theer gleichmässig zu erhitzen und auch die Menge des nothwendigen Brennstoffes in Folge der besseren Ausnutzung der Hitze der Flamme zu verringern. Das Verschieben der Retorten und das Eindringen von Luft durch das Stirnmauerwerk des Ofens wird bei dem vorliegenden Ofen dadurch vermieden, dass in der Scharmottebekleidung *m* die wagrechten Eisen versenkt liegen, die die gusseisernen Retortenköpfe halten.

Fig. 13.

E-E F-F. G-F. H-H.

Die Ladevorrichtung für geneigte Retorten von A. Coze (D. R. P. Nr. 113 620) besteht aus einem an der vorderen Ofen-

wand entlang beweglichen Gerüst, in welchem Förderkörbe so angebracht sind, dass sie sowohl bis zur obersten Retorte gehoben, als auch bis in einen Kanal gesenkt werden können, der zwischen dem Ofen und einem längs desselben sich erstreckenden Kohlenlager zu dem Zwecke angeordnet ist, die Förderkörbe durch das Eigengewicht der Kohle zu füllen. Hierbei können zwei Förderkörbe an den beiden Enden eines über angetriebene Rollen geführten Seiles aufgehängt sein, dessen wirksame Länge durch eine Spannvorrichtung derart geändert werden kann, dass beim tiefsten Stande des einen Förderkorbes der zweite vor einer beliebigen Retorte steht.

Vorrichtung zur Abführung der Röst- bez. Destillationsrückstände aus zu mehreren neben und über einander liegenden Herden oder Retorten der Stettiner Scharmottefabrik, Actiengesellschaft vorm. Didier (D. R. P. Nr. 119891). Die mit Abführungsrinnen versehene Vorrichtung ist für Herde und Retorten bestimmt, die zu mehreren neben und über einander liegen. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Leitrinne aufgehängt, in seitlicher Richtung fahrbar und zur Entleerung der mittleren wagrechten Reihen der Herde oder Retorten mit Klappen in der Vorderseite und in der Rückseite versehen ist. Gegenüber den bekannten Vorrichtungen hat diese, abgesehen davon, dass sie leicht beweglich und wenig hinderlich ist, den besonderen Zweck, die Retorten der mittleren wagrechten Reihen zugänglich zu machen, um die Einsatzbleche aus dem Retortenmundstück herausnehmen zu können und bei schräg liegenden Retorten die das Entleeren besorgenden Arbeiter vor dem etwa herausschiessenden glühenden Koks zu schützen.

Vorrichtung zum Laden und Entleeren von Retorten von E. Blum (D. R. P. Nr. 123088) bildet eine Verbesserung der im Pat. 77379 beschriebenen Vorrichtung. Bei dieser letzteren wird der ganze Führungsrahmen der Schub- oder Ziehstange mit allem Zubehör, wie Arbeitscylinder, Steuerungsvorrichtung u. dgl., in hin- und hergehende Bewegung gesetzt, um ein Heben und Senken der Schubstange zu bewirken, wobei der die Vorrichtung bedienende Arbeiter gleichzeitig mit Einstellung der Steuerungshähne die hin- und hergehende Bewegung des ganzen Führungsrahmens unter nicht unbedeutender Kraftäusserung herbeizuführen hat. Die Verbesserung besteht nun darin, dass der Führungsrahmen die wagrechte Lage beibehält und der Arbeiter nur einen leicht drehbaren Kreisschieber einzustellen hat, durch welchen der Lauf des Druckwassers nach dem Steuercylinder und durch den hierdurch in Bewegung gesetzten Kolben dieses Cylinders auch der Lauf des Druckwassers nach dem Arbeitscylinder und somit auch die Bewegung der Kolben dieser Arbeitscylinder geregelt wird, so dass also die Hin- und Herbewegung der mit den Kolben der beiden Arbeitscylinder fest verbundenen Schubstange als auch das Heben und Senken derselben gleichzeitig durch Drehen des einen Schiebers selbstthätig bewirkt wird.

Zum Entfernen des Retortengraphits empfiehlt K. Schmitt (D. R. P. Nr. 123 700) die Einführung eines kleinen Dampfkessels in die bis zur Schwarzglut abgekühlte Retorte, so dass durch den entwickelten Wasserdampf, welcher durch ein angeschlossenes Rohr hinten in die Retorte eingeführt wird, die Temperatur in dem Retorteninnern geregelt werden kann und Ablösung des Graphits erzielt wird.

Bei der Vergasung mancher Steinkohlensorten, z. B. der englischen, tritt der Uebelstand auf, dass sich mitunter dicker, schwerflüssiger oder gar nicht flüssiger Theer bildet, welcher in der Theervorlage zur Ablagerung gelangt und daselbst durch Verstopfungen zu bedeutenden Betriebsstörungen Veranlassung geben kann. M. Fabian (D. R. P. Nr. 120 651) empfiehlt nun eine an Theervorlagen anzubringende Vorrichtung, welche die Bildung dicken Theers zwar nicht verhindert, aber eine leichte und bequeme Beseitigung desselben während des Betriebes und ohne Störung gestattet, gekennzeichnet durch einen diese Oeffnung schliessenden, mit einem Theerauffanggefäss abnehmbar verbundenen Schieber.

Reinigen von Leuchtgas. R. Pippig und O. Trachmann (D. R. P. Nr. 119 884) empfehlen, die in dem Leuchtgas enthaltenen dampfförmigen Stoffe, als Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Senföle, Mercaptane, Thiophen, Phenole und phenolartige Körper u. s. w., dem Gase durch Anwendung von Waschmitteln zu entziehen. Um diese dampfförmigen Stoffe zu condensiren und dadurch in dem Waschmittel leichter löslich zu machen, wird das Gas stark abgekühlt. Zur Abscheidung der erwähnten Stoffe wird das Gas mit einem Amine, welches in Alkohol gelöst ist, z. B. mit einer alkoholischen Anilinlösung, gewaschen. Hierbei ist insbesondere die Wirkung der Anilinlösung, das Leuchtgas vollständig zu entschwefeln, von besonderer Bedeutung für das vorliegende Verfahren. Um die Anilinlösung bei dem Waschvorgang wirksamer zu machen, empfiehlt es sich, das Gas vor seinem Eintritt in die Anilinwäsche durch Leiten über gebrannten Kalk scharf zu trocknen, jedoch ist dies für die Erzielung der gewünschten Wirkung nicht durchaus nothwendig. Hinter der Anilinwäsche muss zur Entfernung des durch dieselbe gebildeten Schwefelwasserstoffes ein Absorptionsmittel beliebiger Art in Anwendung gebracht werden. Wenn die Heiz- und Leuchtkraft des nach vorliegendem Verfahren behandelten Gases mehr oder weniger herabgemindert wird, soll das Gas nach erfolgter Reinigung in bekannter Weise mit kohlenstoffhaltigen Mitteln carburirt werden.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 120 155 haben Versuche ergeben, dass durch die Amin- bez. Anilinwäsche dem Gase, selbst bei gleichzeitiger Abkühlung desselben, der Schwefel und das Rhodanammonium nicht gänzlich entzogen wird, sondern dass noch Spuren dieser Stoffe nach der Wäsche in dem Gase verbleiben. Um auch diese Spuren schädlicher Beimengungen zu beseitigen, wird dem zur Wäsche des Gases verwendeten, in Alkohol, Oel u. s. w. gelösten Amine freier Schwefel in

beliebigem Lösungsmittel zugesetzt, und diese Lösung erhitzt. Der sich beim Durchleiten des Gases entwickelnde Schwefelwasserstoff wird wiederum durch ein geeignetes Mittel absorbirt. Hierauf wird das Gas noch durch eine erhitzte salpetrigsaure Salzlösung, z. B. durch Kalium- oder Natriumnitrit, geleitet, damit die letzten Spuren der Ammonsalze aus dem Gase entfernt werden.

Nach dem ferneren Zusatz D. R. P. Nr. 121 064 ist es einfacher, wenn die Entfernung des Schwefelwasserstoffes, dessen Abscheidung bei der Vereinigung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffes mit dem Amin bez. Anilin erfolgt, nicht hinter der Amin- bez. Anilinwäsche, sondern gleichzeitig mit dieser vorgenommen wird. Dies kann dadurch erzielt werden, dass man bereits bei der Anilinwäsche geeignete Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff einführt, indem man z. B. Mineralsalze zusetzt, und zwar zweckmässig solche, die in Alkohol oder Oel löslich sind. (Doch wohl aussichtslos.)

Gasreiniger mit schrägen Filterflächen. Nach E. Merz (D. R. P. Nr. 116 875) leiden die bekannten Bauarten von Gasreinigern mit senkrechten oder schrägen Filterflächen an dem Uebelstande, dass durch das Gewicht der oberen Reinigungsmassentheile die unter diesen befindlichen zusammengedrückt und so undurchlässiger werden, sowie ferner daran, dass die ganze Masse in Bewegung kommt, wenn die unteren undurchlässiger gewordenen Schichten entfernt werden müssen. Hierdurch tritt der eben beseitigte Zustand der unteren Massen sofort wieder ein, da dieselben durch das Herabfallen der oberen Massen wieder zusammengedrückt werden. Auch kann eine Verstopfung in den mittleren Massen nicht beseitigt werden, ohne dass auch die angrenzenden Schichten entfernt werden müssten. Der Zweck vorliegender Einrichtung ist die Beseitigung genannter Uebelstände mittels einer Anordnung, gemäss der die Horden eine Neigung gleich dem Böschungswinkel der Masse erhalten und derart parallel über einander gelagert werden, dass jede Horde einzeln und unabhängig von der anderen entleert und neu beschickt werden kann, was durch einfaches Einfüllen der Masse A (Fig. 14) am oberen Theile C jeder Horde bez. durch Entfernen derselben am unteren Theile B geschieht.

Fig. 14.

Gewinnung von Cyanid. Nach J. Bueb (D. R. P. Nr. 122 280) ist es bei allen Verfahren, bei welchen das Cyanid als fester Niederschlag

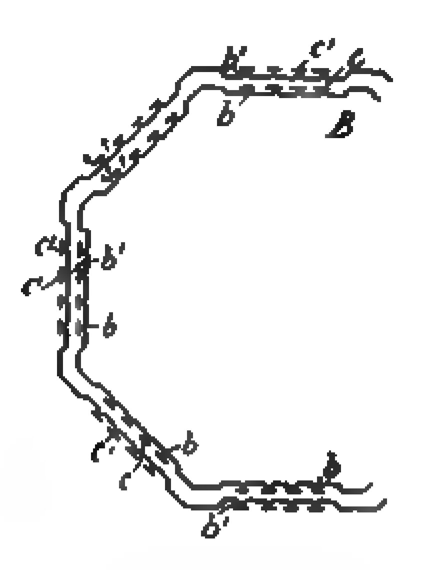
aus dem Gas gewonnen wird (J. 1891, 34), von grosser Wichtigkeit, dass die Masse vollständig frei von Naphtalin und Theer gewonnen werde, da es später schwer hält, diese Stoffe aus der Cyanidmasse zu entfernen. Nun wird zwar die weitaus grössere Menge des von dem Gas mitgeführten Theers in dem Theerabscheider ausgeschieden, und was das Naphtalin anbelangt, so hat man bereits vorgeschlagen, dasselbe durch Hindurchleiten des Gases durch Oel abzuscheiden. Allein der Theerabscheider entfernt nicht alle Spuren von Theer aus dem Gas, ebenso wenig konnte man das Naphtalin nur einigermaassen vollständig durch einfaches Durchleiten durch Oel aus dem Gas abscheiden, so dass die gewonnene Cyanidmasse stets noch sehr störende Verunreinigungen durch Theer und Naphtalin enthielt. Vorliegendes Verfahren hält auch die letzten Spuren von Theer und Naphtalin von der Cyanidmasse fern. Es besteht darin, dass das Gas nicht wie bisher unmittelbar, nachdem es die Retorten und den Theerabscheider verlassen hat, abgekühlt, sondern bei der hohen Temperatur, welche es nach Verlassen des Theerabscheiders noch besitzt, durch Oel geleitet wird. Zu diesem Zwecke setzt man vor den Cyanabscheider und in unmittelbarem Zusammenhange mit diesem eine Kammer, welche wie Cyanabsorptionskammern eingerichtet, aber nicht mit Eisenlösung, sondern mit Oel beschickt ist. Bei der hohen Temperatur des nicht gekühlten Gases (welche naturgemäss auch das Oel annimmt) wird das Oel, zu welchem der Theer ohnehin grosse Verwandtschaft besitzt, in Stand gesetzt, die letzten Spuren von Theer zu lösen und zurückzubehalten, gleichzeitig aber ist es in Folge der hohen Temperatur des Oeles möglich, mit der gleichen Menge Oel die drei- oder vierfache Menge Naphtalin zurückzubehalten, wie bei einer Temperatur des Oeles von nur 15°. Dass das Oel dabei unabgekühlt den Cyanabscheider durchströmt, ist sogar für die Cyanabscheidung förderlich.

Ausscheiden des Theeres bei Gaswaschapparaten der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actien-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 119 664). Unten aus der Waschkammer *A* (Fig. 15 u. 16 S. 42) kommend, tritt das zu reinigende Gas unter die Stossglocke *B*. Diese taucht in die aus Ammoniakwasser bestehende Sperrflüssigkeit *k* ein, die in dem Bassin *C* über dem ausgeschiedenen, specifisch schwereren Theer *a* steht. Dem Gase ist der Austritt aus der Glocke *B* oberhalb der Sperrflüssigkeit *k* zuerst durch eine innere, mit senkrechten Schlitzen *b* versehene Ringwand und sodann durch eine äussere, mit senkrecht über einander liegenden feinen Löchern b^1 versehene Ringwand der Stossglocke *B* ermöglicht. Wie Fig. 16 zeigt, liegen nach der Richtung des Durchgangs des Gases von innen nach aussen gerechnet hinter den senkrecht liegenden Schlitzen *b* Prallschienen *c*, auf die das Gas stösst, nachdem es beim Durchgang durch die engen Schlitze *b* sich gerieben hat. An diese Schienen *c* setzt das Gas den mitgeführten Theer ab, der an den Schienen herabfliesst. Dies wird durch das mitgerissene Ammoniakwasser so günstig beeinflusst, dass eine Anhäufung von Theer nicht stattfindet. — Die Waschwirkung des mitgerissenen Sperrwassers kommt

besonders am inneren Ring der Stossglocke, also bei den Schlitzen *b* und den Prallschienen *c* zur Wirkung. Das Sperrwasser scheidet hier neben dem Theer auch noch eine Menge von Kohlenstaub und Dicktheertheilchen ab, die Veranlassuug zu Verstopfungen gäben, falls die ausgeschiedenen

Fig. 15.

Fig. 16.



Stoffe nicht abgespült oder abgewaschen würden. Beim äusseren Ring der Stossglocke tritt die Waschwirkung nicht auf. Hier ist dieselbe aber auch nicht erforderlich, da hier nur dünnflüssiger Theer an den feinen Löchern b^1 und den hintergelegten Prallschienen c^1 ausgeschieden wird. — Da nach den mit der Einrichtung gemachten Erfahrungen die Verstopfung sich nur auf die innere Ringwand der Stossglocke beschränkt, so wird diese Ringwand mit den geschlitzten Elementen versehen, so dass die vorzügliche Wirkung der gelochten Wände mit der waschenden Wirkung der geschlitzten Wände vereinigt und dadurch vollständige Theerausscheidung ohne Verstopfung erreicht wird.

Gaswascher zur Abscheidung des im Gase enthaltenen Naphtalins derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 121841) besteht aus einem mit Berieselungsflächen, z. B. Horden, Zackenblechen, Siebblechen, Holzwolle u. s. w. ausgestatteten Waschraume *a* (Fig. 17 u. 18), einem damit einheitlich verbundenen, darunter angeordneten Sammelbehälter *b*, einem Hochbehälter *c* und einer Pumpe *d*. Letztere kann durch ein Rohr *e* mit einem in der Zeichnung nicht dargestellten Vorrathsbehälter, durch ein Rohr *f* mit dem oberen Theile des Hochbehälters *c*, durch ein Rohr *g* mit dem Sammelbehälter *b* und durch ein von der Leitung *f* abgezweigtes Rohr *h* mit einem ebenfalls nicht dargestellten Transportgefässe, z. B. einem Fasse, verbunden werden. In die Rohre *efgh* sind die Hähne *iklm* eingeschaltet, um die eine oder andere

Leitung je nach der gewünschten Wirkungsweise der Pumpe mit dieser in oder ausser Verbindung bringen zu können. Mit dem Waschraume *a* steht ein auf dem Deckel desselben angeordnetes Gehäuse *p* mit darin

Fig. 17.

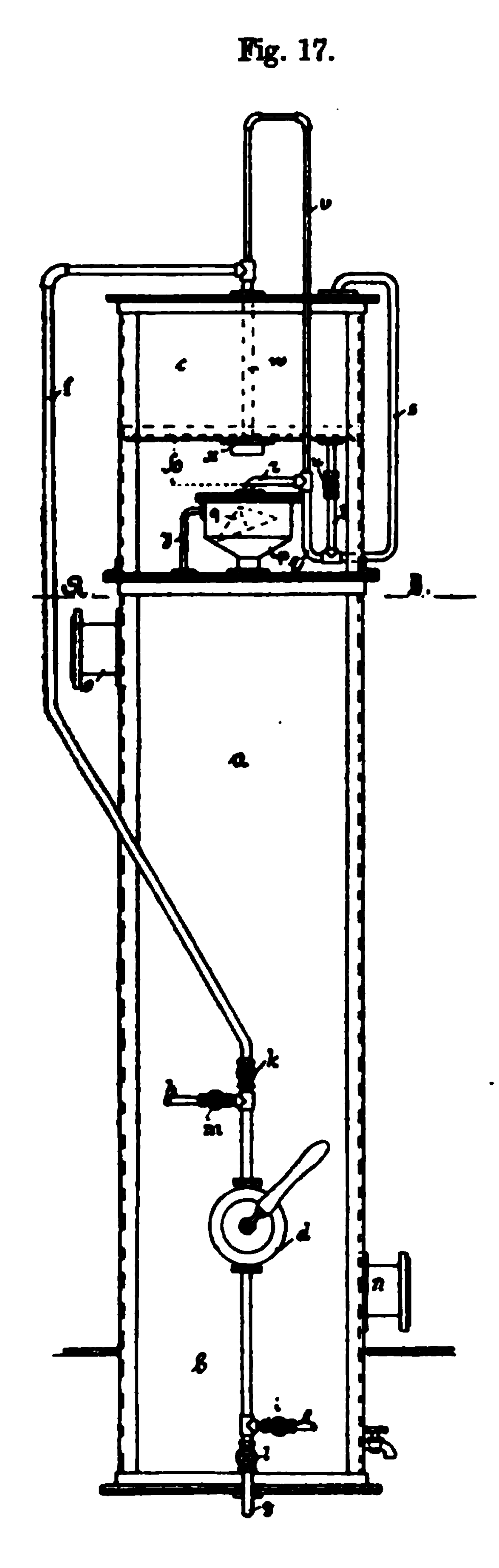
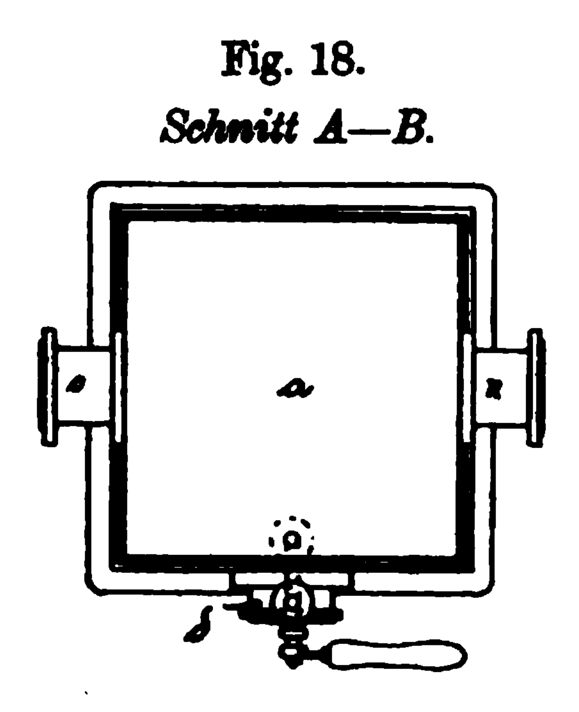


Fig. 18.
Schnitt A—B.



befindlichem Kippgefässe *q* in Verbindung, welch' letzteres zwei Abtheilungen besitzt und durch die einfliessende Flüssigkeit in bekannter Weise abwechselnd nach der einen oder der anderen Seite überkippt, so dass die aufgenommene Flüssigkeitsmenge in das Gehäuse *p*, aus diesem zwecks Berieselung der Horden o. dgl. in den Waschraum *a* und alsdann in den Sammelbehälter *b* gelangt. Das oben geschlossene Gehäuse *p* des Kippgefässes *q* ist durch ein in seinen Deckel mündendes Rohr *r* mit einem Ueberlaufrohre *s* verbunden, dessen anderes Ende an den Deckel des Hochbehälters *c* angeschlossen ist. Das Rohr *r* ist ferner mit dem von dem Boden des Hochbehälters *c* ausgehenden Rohre *t* verbunden, in welches ein zur Regelung des Durchflussquerschnittes dienender Hahn *u* eingeschaltet ist. Schliesslich geht von dem oberen Theile des Rohres *r* ein nach oben geführtes Knierohr *v* aus, das sich mit dem oberen Ende des Füllrohres *f* verbindet und mit diesem als ein einheitliches Rohr *w* in dem Behälter *c* bis zum Boden desselben nach unten geführt ist. Unterhalb des Rohres *w* ist in dem Boden des Hochbehälters *c* ein Sumpf *x*

vorgesehen, um schädlichen Raum nach Möglichkeit zu vermeiden. Ein von dem Deckel des Waschraumes *a* ausgehendes und in den oberen Theil des Gehäuses *p* einmündendes Rohr *y* dient während des Herabfallens der Flüssigkeit zum Druckausgleich zwischen beiden Behältern. Das zu reinigende Gas tritt für gewöhnlich durch den Stutzen *n* ein und durch den Stutzen *o* aus, kann jedoch den Apparat auch in umgekehrter Richtung passiren. — Durch die Pumpe *d* wird zunächst die Berieselungsflüssigkeit, z. B. Anthracenöl, aus dem Vorrathsbehälter in den Hochbehälter gefördert. Sobald nun der letztere vollständig gefüllt ist, drückt die Pumpe die Flüssigkeit durch das Rohr *s* auf das Kippgefäss *q*, welches sich sodann in lebhafte Bewegung setzt und durch das beim Aufschlagen entstehende Geräusch die vollendete Füllung des Hochbehälters selbstthätig anzeigt. Den jeweiligen Anforderungen gemäss wird nunmehr der Hahn *u* des Rohres *t* derartig eingestellt, dass die nöthige Flüssigkeitsmenge in entsprechenden Zeitabständen dem Waschraume *a* zugeführt wird. Um nun unabhängig von dem jeweiligen Flüssigkeitsstande im Behälter *c* ohne Nachstellung des Hahnes *u* dauernd gleiche Mengen der Berieselungsflüssigkeit dem Waschraume *a* zuführen zu können und dadurch eine stets gleichmässige Berieselung der Horden o. dgl. zu erzielen, ist der Hochbehälter *c* nach dem Princip der Mariotte'schen Flasche derart eingerichtet, dass der auf dem Hahn *u* lastende Flüssigkeitsdruck stets gleich bleibt, d. h. dem Unterschiede zwischen der Höhe *H* und dem im Waschraume *a* herrschenden Drucke entspricht. — Die beschriebene Verbindung des Zuflussrohres *r* mit dem Füllrohre *f* durch das Knierohr *v* hat den Zweck, den Hochbehälter *c* nach Maassgabe der demselben entnommenen Flüssigkeitsmenge mit Gas, statt mit Luft, anzufüllen, um jeden Eintritt von Luft in den Apparat zu vermeiden. Nachdem die Waschflüssigkeit in den Behälter *b* gelangt ist, wird sie bei entsprechenden Hahnstellungen mittels der Pumpe *d* durch die Rohre *g* und *f* wieder in den Hochbehälter *c* befördert, um von Neuem verwendet zu werden. — Wenn die Sättigung der Waschflüssigkeit erfolgt ist, was durch Untersuchungen festgestellt wird, kann man die im Sammelbehälter *b* aufgefangene Flüssigkeit nach Schliessung der Hähne *ik* und Oeffnung der Hähne *lm* mittels derselben Pumpe durch die Rohre *g* und *h* dem Transportgefässe zuführen. — Daraus ist ersichtlich, dass die Vollendung der jeweilig erfolgenden Füllungen des Behälters *c* durch den Uebertritt der Waschflüssigkeit in die Rohre *s* und *r* bez. auf das Kippgefäss *q* selbstthätig angezeigt wird. Durch diese Anordnung wird einerseits ermöglicht, dass der den Apparat bedienende Arbeiter das Pumpen rechtzeitig einstellt, während andererseits ein Rückfliessen der Waschflüssigkeit ohne Nutzleistung vermieden wird. Sonach hat das in Verbindung mit dem Rohre *r* syphonartig wirkende Rohr *s* einen doppelten Zweck, indem es einmal die Anzeige der doppelten Füllung des Behälters *c* vermittelt und ferner dem durch die eintretende Flüssigkeit aus dem Hochbehälter verdrängten Gase einen Durchgang zum Waschraume *a* gewährt, ohne einen Rücktritt des Gases zuzulassen.

Auswechselbarer Einsatz für Gasreiniger von G. Zschocke (D. R. P. Nr. 108 469). Einsätze für Gasreiniger, bei welchen das Gas durch Jalousiewände in einen mit Reinigungsmasse gefüllten Raum eintritt, während der Austritt durch Jalousiewände erfolgt, welche im Innern des Einsatzes einen Raum zum Austritt des Gases abgrenzen, der von Reinigungsmasse nicht gefüllt ist, wurden bisher immer so gebaut, dass die Einsätze fest auf der Unterlage waren. Ihre Entleerung war daher sehr umständlich und zeitraubend. Der neue Einsatz dagegen ist so eingerichtet, dass er aus dem Reinigungsapparat herausgezogen und durch Drehung um geeignet angebrachte Zapfen entleert, dann wieder gefüllt und in den Apparat eingeschoben werden kann.

Beseitigung von Naphtalinverstopfungen aus Gasbehälter-Ein- und Ausgangsrohren geschieht nach Deegen (J. Gasbel. 1901, 113) durch Ausspülung mit Wasser aus dem Gasbehälterbassin. — Nach Rother (das. S. 756) bewährt sich die Einführung von Rohxylol.

Verfahren zur Nutzbarmachung der im Leuchtgas enthaltenen Kohlensäure von R. Pippig und O. Trachmann (D. R. P. Nr. 119 693) besteht darin, dass das Gas durch eine Lösung von basischen Bleisalzen, z. B. von basischem Bleiacetat, hindurchgeleitet wird, wobei eine Absorption der Kohlensäure unter Bildung von Bleicarbonat erfolgt, das als Bleiweiss Verwendung finden soll. Da in dem Leuchtgase stets grössere oder geringere Mengen Ammoniak, insbesondere aber Ammonsalze enthalten sind, welch letztere bei der Durchleitung durch Bleisalzlösung freies Ammoniak abgeben, so wird sich mit dem gleichfalls im Leuchtgase befindlichen Schwefelkohlenstoffe stets mehr oder weniger dithiocarbaminsaures Ammonium bez. Thioharnstoff bilden. Dieser Umstand ist insofern von Nachtheil, als die beiden letztgenannten Stoffe leicht zur Ausscheidung von Schwefelblei Veranlassung geben, wodurch die weisse Farbe des Bleicarbonats einen Stich ins Graue erhält. Um dies zu verhüten und ein möglichst tadelfreies Bleiweissproduct zu erzielen, empfiehlt es sich, das Leuchtgas vor seiner Durchleitung durch die Bleisalzlösung mit der Lösung eines Amins, z. B. mit einer Anilinlösung, zu waschen und dadurch von Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid und anderen Schwefelverbindungen zu reinigen, es andererseits mittels Durchleitens durch eine erhitzte salpetrigsaure Salzlösung, z. B. Natrium- oder Kaliumnitrit, von den Ammonsalzen gänzlich zu befreien. Hinter der Anilinwäsche muss natürlich zwecks Entfernung des sich dabei bildenden Schwefelwasserstoffes ein Absorptionsmittel beliebiger Art in Anwendung gebracht werden. (Doch wohl nicht ernst gemeint.)

Das Verfahren, die Leuchtkraft des Kohlengases und zugleich die Gasausbeute zu erhöhen, von A. Klönne (D. R. P. Nr. 110 968) besteht darin, dass man gereinigtes, trockenes Gas, welches die Eisenoxyd- bez. Kalkreinigung bereits passirt hat, durch glühende Retorten leitet. Hierdurch werden die schweren Kohlenwasser-

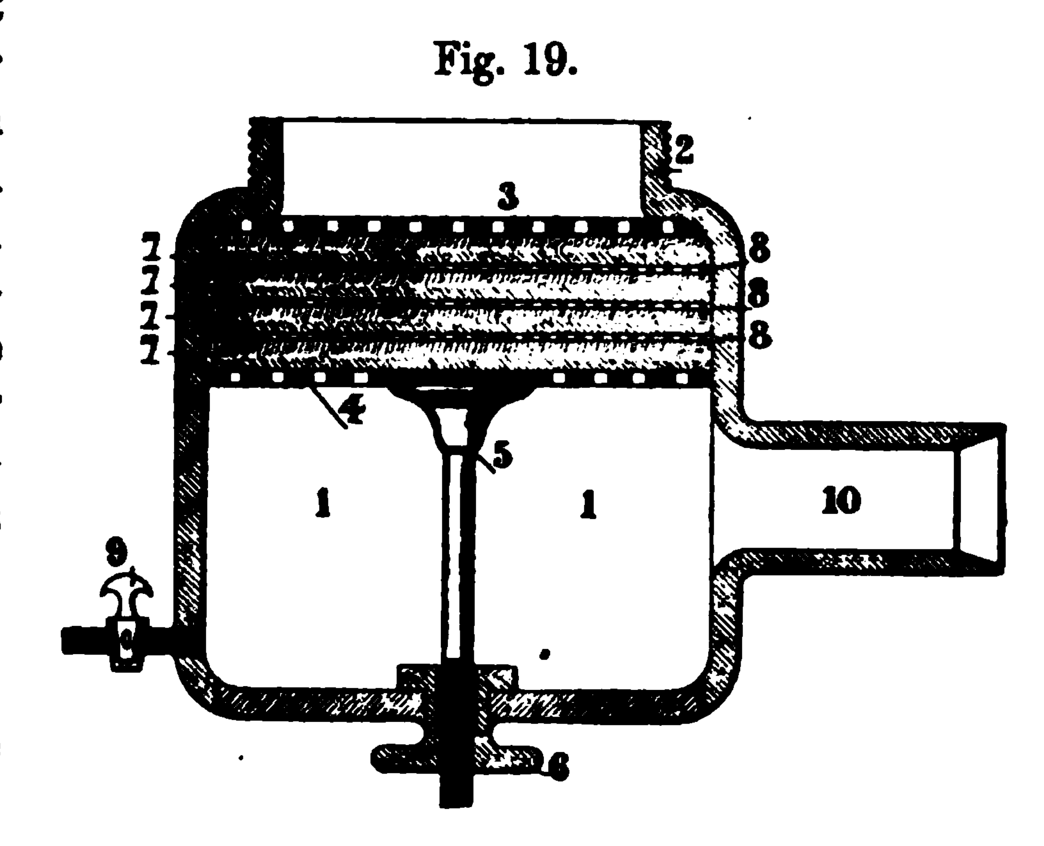
stoffe (Propylen, Butylen, Naphtalin u. s. w.) in leichte Kohlenwasserstoffe zerlegt, gleichzeitig tritt aber eine Vermehrung des Benzolgehaltes ein, während beim ungereinigten Gas ein Leiten durch glühende Röhren auch das Benzol zersetzt. Im Grossen wird das Verfahren so ausgeübt, dass ein Theil des gereinigten Gases durch glühende Retorten geschickt und dann mit dem Rohgase vereinigt wird. Die leichteren Kohlenwasserstoffe besitzen den Vortheil, dass sie mehr Naphtalin aufnehmen können als die schweren; folglich wird nicht soviel Naphtalin von Theer absorbirt, wenn die Menge der leichteren Kohlenwasserstoffe relativ gross ist gegenüber den schweren. So erreicht man hierdurch eine Erhöhung der Leuchtkraft, eine Vermehrung des Volumens und vermeidet lästige Naphtalinverstopfungen (?).

Zur Herstellung von Leuchtgas aus Colophonium wird dieses nach W. Knapp und R. Steilberg (D. R. P. Nr. 116 555) geschmolzen und durch eine Reihe über einander liegender, mit Eisen- oder Stahlspänen o. dgl. gefüllter Retorten geleitet, woselbst die Verdampfung bez. Vergasung stattfindet, und zwar wird der Stoff bis auf den letzten Rest vergast, da er bei seiner Destillation keine Rückstände hinterlässt. In Folge dessen kann die Destillation ununterbrochen fortgesetzt werden, ohne dass eine Reinigung der Retorten erforderlich wird. Dadurch, dass die Retorten zum grössten Theil oder vollständig mit Eisen- und Stahldreh- und Hobelspänen o. dgl., wie sie als Abfall von Drehbänken gewonnen werden, gefüllt sind, wird die Vergasungsfläche in erheblichem Maasse vergrössert, so dass eine gründlichere Verdampfung und Vergasung stattfindet, als bei den bekannten Anordnungen, wo Harze o. dgl. über glühenden Koks geleitet werden, der nach dem Ausglühen durch neuen ersetzt werden muss, oder bei denjenigen Anordnungen, wo Einsätze, Federn, Leisten, feuerfester Thon, Asbest o. dgl. in den Retorten vorgesehen sind. Bei der Ausfüllung der Retorte mit Eisenspänen o. dgl. ist einerseits im Gegensatz zur Anwendung von Koks ein Ersatz des Materials nicht erforderlich, andererseits wird, wie bereits erwähnt, die Vergasungsfläche in ganz bedeutendem Maasse gegenüber den bekannten Anordnungen vergrössert, ausserdem aber werden die flüssigen Stoffe in ihrem Laufe aufgehalten, so dass dieselben bis auf den letzten Rest vergast werden.

Die Carburirvorrichtung von G. de Roussy (D. R. P. Nr. 117 423) besteht aus einem Gehäuse 1 (Fig. 19), welches mit einem Hals 2 versehen ist. Gegen den unteren Theil des letzteren lehnt sich die obere durchlochte Platte 3 der Presse. Eine zweite, von der Druckspindel 5 getragene Druckplatte 4 kann unter Zuhilfenahme der auf das Gewinde der Spindel 5 aufgeschraubten Kordelmutter 6 hin- und herbewegt werden, indem die eben genannte Mutter derart gelagert ist, dass sie gegen das in den unteren Theil des Gehäuses 1 eingelassene Futter stösst. Zwischen den beiden Platten 3 und 4 befinden sich Asbestschichten 7, die mit Metallgeweben 8 abwechseln. Ein Hahn 9 dient dazu, um den überflüssigen Kohlenwasserstoff zu entfernen, und das

Rohr 10 ermöglicht den Austritt der carburirten Luft. Wird nun die Platte 3 mit Kohlenwasserstoff besprengt, so wird das Kissen mit der betreffenden Flüssigkeit getränkt. Nach erfolgter Carburirung bez. nachdem die Luft durch das Kissen hindurchgezogen ist, kann die Luft bei 10 beispielsweise durch eine Pumpe fortgesaugt werden. Zur Regelung des Carburirungsgrades wird das zwischen den Platten 3 und 4 befindliche Kissen mehr oder weniger verdichtet, und zwar ist die Luft desto weniger carburirt, je weniger der in der Presse vorhandene poröse Stoff zusammengepresst wird. Wird letzterer dagegen dichter gemacht, so ergibt sich höher carburirte Luft.

Fig. 19.



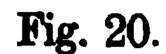
Um grosse Vergasungsflächen in kleinen Behältern zu gewinnen, wird nach Reye & Söhne (D. R. P. Nr. 110 324) natürliche, geglühte Kieselguhr vorgeschlagen, die mit den zu vergasenden Brennstoffen getränkt wird. Kieselguhr ist besonders geeignet, weil ihre Aufsaugefähigkeit wegen der unzähligen Haarröhrchen jeden anderen porösen Körper übertrifft; ausserdem ist sie selbst unverbrennlich und gegen die meisten chemischen Einflüsse unempfindlich. Die Anwendung der Kieselguhr gestaltet sich sehr vortheilhaft, indem besondere Reservoire für das Carburirmittel unnöthig sind, da sie in einem kleinen Behälter, z. B. Lampenbassin, so viel Brennstoff festhält, dass er für viele Brennstunden ausreicht. Auch kann die Benutzung beliebig oft und lange unterbrochen werden, ohne von Neuem Benzin o. dgl. zuführen zu müssen.

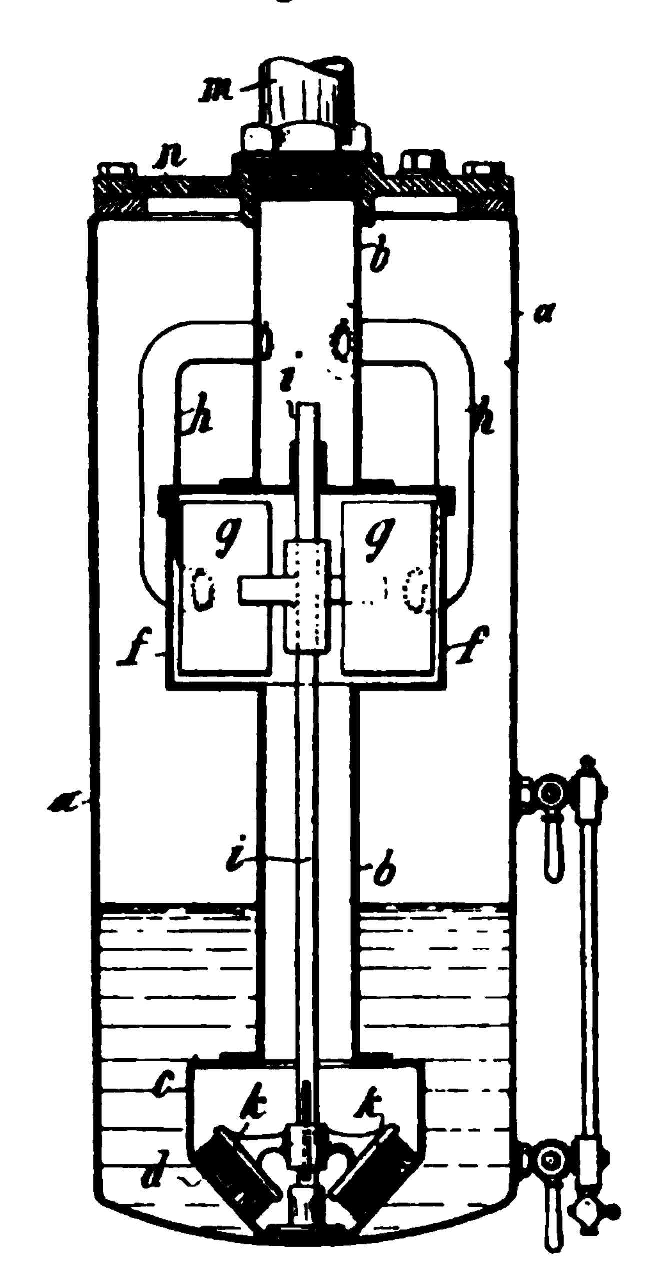
Carburirapparat der Société Anonyme Du Nouveau Gaz (D. R. P. Nr. 121 238) unterscheidet sich von anderen ähnlichen Apparaten dadurch, dass dicht unter dem Spiegel der Carburirflüssigkeit eine gelochte Zerstäubungsplatte angeordnet ist, welche die von unten aufsteigende Luft fein vertheilt, und dass auf dieser Platte eine Heizschlange ruht.

Carburator mit verstellbaren Carburirflächen. Nach E. Georis (D. R. P. Nr. 112 038) besitzt der Carburator Zwischenwände, welche mit porösem Material, wie Dochten o. dgl., ausgestattet sind und in eine auf constanter Höhe gehaltene Flüssigkeit eintauchen. Die Zwischenwände erhalten eine Vorrichtung zum Heben und Senken, um eine Veränderung der Grösse der freien Carburirflächen in der Luftstromzone zu ermöglichen.

Luftgasmischvorrichtung von G. **Prusseit** (D. R. P. Nr. 115 696) mit drehbarer Trommel.

Carburirvorrichtung von G. **Fischer** und M. **Richter** (D. R. P. Nr. 120 565) besteht aus einem mit Füllvorrichtung und Flüssigkeitsstandglas versehenen geschlossenen Behälter *a* (Fig. 20), welcher der Länge nach von dem Luftzuführungsrohre *b* durchzogen wird, das nahe dem Boden des Behälters *a* in eine Kammer *c* ausläuft. Der Boden *d* dieser Kammer *c* ist in bekannter Weise aus fein gelochtem Blech oder feinem Drahtgeflecht gebildet, so dass die Luft in einer grossen Anzahl feiner Strahlen in die Carburirflüssigkeit eintreten muss. Das Rohr *b* ist noch mit einer zweiten Kammer *f* ausgestattet, in welcher ein Turbinenrad *g* drehbar gelagert ist. Der oberhalb dieser Turbine gelegene Raum des Rohres *b* ist vom unteren getrennt, und aus ersterem führen ein, zwei oder mehrere Zweigrohre *h* zur Kammer *f*, in welche sie mehr oder weniger tangential ausmünden. Das untere, bis in die Kammer *c* reichende Ende der Turbinenradwelle *i* trägt eine Bürstvorrichtung *k*, welche an der Drehung der Welle *i* theilnimmt und dabei die durchlochte Bodenfläche *d* der Kammer *c* bestreicht, um die Luftaustrittsöffnungen stets frei zu halten. Durch die der Luft mitgetheilte wirbelnde Bewegung, sowie durch das Freihalten aller feinen Austrittsöffnungen wird ein inniges Sättigen der Luft mit der Carburirflüssigkeit erzielt. Ausserdem wird durch das fortgesetzte Schleifen der ziemlich rasch sich drehenden Bürsten auf dem durchlochten oder Siebboden Wärme erzeugt, die ebenfalls fördernd auf die Carburirung der Luft einwirkt, indem sie die Verflüchtigung des Brennstoffes begünstigt. Damit sich die Bürstvorrichtung *k* nach Maassgabe ihrer Abnutzung selbstthätig nachstellen kann, ist sie längs des unteren Endes der Welle *i* verschiebbar angeordnet. — Der von einem Gebläse erzeugte Luftstrom, welcher durch Rohr *m* von oben durch den Deckel *n* des Carburators *a* in den oberen Theil des Luftrohres *b* eintritt, wird zertheilt, treibt die Turbine und wird somit zur Bethätigung der Reinigungsvorrichtung *k* der Luftaustrittsöffnungen herangezogen. Gleichzeitig wird dadurch eine Ausgleichung der Stösse bewirkt. Vor dem Eintritt in den Carburator kann die Luft in bekannter Weise auch in einen als Windkessel wirkenden Sammler oder Druckausgleicher geleitet werden.


Fig. 20.



Carburirapparat mit spiralförmig gewundenen Schöpfröhren. Nach O. Verhagen und G. L. van Gink (D. R. P. Nr. 122 907) sind auf einer hohlen Achse innerhalb eines zum Theil mit Carburirflüssigkeit gefüllten Kastens in geringen Entfernungen von einander flache kreisförmige ungehobelte Brettchen aus weichem Holz geschoben. Zwischen je zwei derselben ist ein spiralförmig gebogener Blechstreifen eingepresst. So entsteht eine Reihe von spiralförmig gewundenen Schöpfrohren, die beim Drehen der hohlen Welle abwechselnd Luft und Carburirflüssigkeit schöpfen. Diese auf einander folgenden Säulchen von Luft und Flüssigkeit durchlaufen die spiralförmige Leitung, wobei die Carburirflüssigkeit verdampft und mit der Luft ein inniges Gemisch bildet, das zusammen mit der übrig gebliebenen Flüssigkeit durch Oeffnungen in die hohle Achse und aus dieser seitwärts in einen Sammelraum gelangt.

Carburirapparat mit drehbarer, durch den eingeblasenen Luftstrom bewegter Trommel von A. Orlandi (D. R. P. Nr. 123 701) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein vom Hauptstrom abgezweigter, durch einen Hahn beliebig regelbarer Luftstrom in den oberen Theil des Apparates geleitet wird.

Vorrichtung zum Sättigen von gasförmigen Stoffen in verdichtetem Zustande mit Kohlenwasserstoffen. Nach Mc Allister und J. Wesley (D. R. P. Nr. 120 548) ist der Kohlenwasserstoffbehälter mit einem Behälter für comprimirte Gase und einem Gassammler mit beweglicher Glocke verbunden. In Folge des Druckausgleiches kann der gasförmige Stoff bei seinem Durchtritt durch den Kohlenwasserstoffbehälter sich ausdehnen und dadurch seine Aufnahmefähigkeit für Kohlenwasserstoffe erhöhen.

Carburirapparat. Nach F. Keller-Kurz (D. R. P. Nr. 121 063) wird Luftgas dadurch hergestellt, dass Gasolin oder eine ähnliche leicht flüchtige brennbare Flüssigkeit in einem Luftstrom verdampft wird. Zur Erzielung einer genügenden Oberfläche wird die Flüssigkeit in der Carburirkammer von einer porösen Masse aufgesogen, durch welche der Luftstrom hindurchgeführt wird. Das entstehende Gasgemisch brennt angezündet mit leuchtender Flamme und lässt sich in einem gewöhnlichen Auerbrenner zur Beleuchtung verwenden. Der Apparat soll selbstthätig die Gasolinzuführung genau entsprechend dem Gasverbrauch regeln, so dass ein Gasbehälter entbehrt werden kann. Der Carburator oder Vergaser ist senkrecht beweglich angebracht und durch Gewichtshebel oder Federn ausbalancirt. Ueber dem Vergaser ist ein Gasolinbehälter angebracht, welcher durch eine mit Ventil versehene Rohrleitung mit dem ersteren in Verbindung steht. Wenn der Apparat in Ruhe ist, so ist die poröse Masse des Vergasers so weit mit Gasolin gesättigt, dass der Vergaser die tiefste Stellung besitzt. In dieser Stellung ist das Ventil geschlossen, so dass kein Gasolinzufluss stattfindet. Wenn nun durch Oeffnen eines oder mehrerer Gashähne Gas aus den Leitungen entnommen wird, so beginnt der Luftstrom durch den Carburator zu fliessen und vergast dabei das in diesem befindliche Gasolin. In Folge des Ab-

flusses des vergasten Theiles des Gasolins verringert sich das Gewicht des Vergasers allmählich und dieser steigt unter dem Einfluss der Gegengewichte oder Federn, bis er bei Erreichung einer Höchstlage gegen eine mit dem Gasolinzuflussventil verbundene Stange stösst und das Ventil eröffnet. Jetzt strömt eine bestimmte Menge von Gasolin in den Apparat, so dass diesem die erforderliche Gasolinmenge zugeführt wird. Dadurch wird das Gewicht des Vergasers wieder vergrössert, sinkt in Folge dessen, und das Ventil schliesst sich wieder. Je stärker nun die Gasentnahme ist, desto schneller wiederholt sich das Spiel, so dass der Gasolinzufluss sich dem Gasverbrauch anpasst und stets ein Gasgemisch von im Wesentlichen gleicher Zusammensetzung erhalten wird.

Aërogengasanlage nach van Vriesland untersuchte W. Wedding (J. Gasbel. 1901, 571); darnach ist diese Beleuchtungsart ebenso theuer als die mit Acetylen.

Apparat zur Brennwerthbestimmung von Gasen. F. Fischer verwendet für die Bestimmung des Brennwerthes der Gase den in Fig. 21 u. 22 skizzirten Apparat ($^1/_5$ natürl. Gr.). In dem Holzgefässe *B* hängt das aus vernickeltem Kupfer hergestellte Wassergefäss *A*.

Fig. 21.

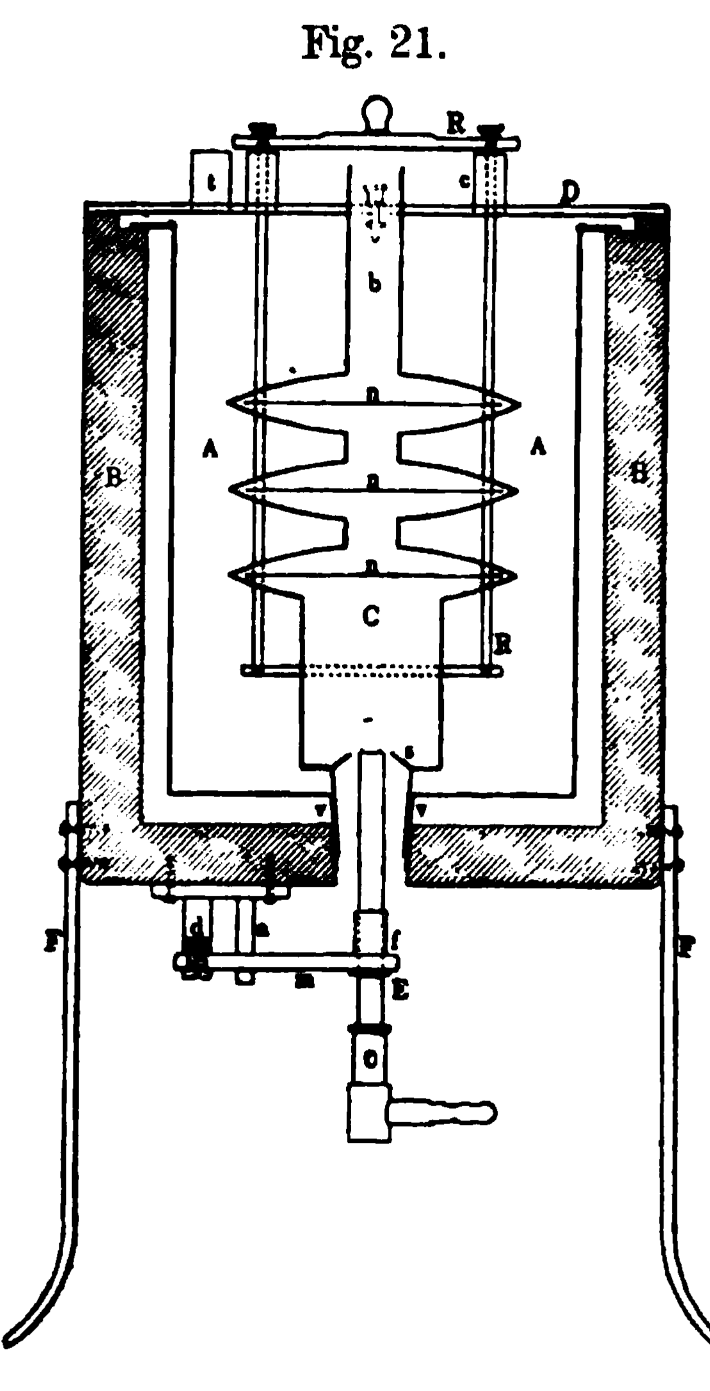


Fig. 22.

Der ebenfalls vernickelte Behälter *C* wird wasserdicht in den Ansatz *v* des Wassergefässes *A* eingesetzt. In die drei linsenförmigen Erweiterungen sind am Rande ausgezackte Bleche *n* eingesetzt, damit die Verbrennungsproducte die Metallflächen möglichst berühren und die Wärme an das Wasser vollständig abgeben, bevor sie durch *b* entweichen. Die eine Hälfte des zweitheiligen Deckels *D* trägt den Ansatz *t* für das Thermometer und zwei Ansätze *c* für den Rührer *R*. Das Ganze ruht auf den drei abnehmbaren (für Reisezwecke) Füssen *F*. Der von Zapfen *d*, Arm *n* und Hülse *f* getragene Brenner *E* kann durch Anschlag *a* und einen Stift unter *f* leicht und sehr rasch in die gezeichnete Stellung gebracht werden. Damit die Flamme nicht zurückschlägt, ist in die Brennermündung ein nach unten kegelförmiges Nickeldrahtnetz eingesetzt; selbst sehr kleine Flammen brennen dann ruhig. Ausserdem kann man noch ein nach

oben gewölbtes Drahtnetz (hier besser Platin) aufsetzen. Durch den schrägen Ansatz *s* wird die Luft zur Flamme geführt und gleichzeitig das gebildete Wasser zurückgehalten. — Bei Ausführung einer Bestimmung setzt man Einsatz *C* ein (Ansatz bei *v* wird etwas gefettet), giesst in Gefäss *A* die erforderliche Menge Wasser, legt Deckel *D* auf, setzt das Thermometer *t* ein und bewegt den Rührer, bis die Temperatur constant ist. Inzwischen hat man den Brenner, soweit als erforderlich, nach unten gezogen und nach aussen geschlagen, dann durch Schlauch mit der Experimentirgasuhr verbunden, durch welche das zu untersuchende Gas schon einige Zeit geleitet war, um das Sperrwasser damit zu sättigen [1]). Nun wird das aus *E* strömende Gas entzündet und die Flamme so eingestellt, dass, wie durch einen Vorversuch festgestellt wurde, vollständige Verbrennung erfolgt (etwa 5 Proc. überschüssiger Sauerstoff). Man liest den Stand der Gasuhr ab, schiebt gleichzeitig mit der rechten Hand Brenner *E* unter das Calorimeter, bis *m* den Anschlag *a* trifft, und Brenner *E* in die gezeichnete Stellung, was — ohne hinzusehen — in kaum 1 Secunde erfolgt. Ist die gewünschte Menge Gas verbrannt (etwa 1 *l* Leuchtgas, 1,5 bis 2 *l* Wassergas oder 3 *l* Mischgas oder Generatorgas), so drückt man den Schlauch unmittelbar vor dem Brenner zu, notirt den Stand des Gasmessers und bewegt den Rührer, bis das Thermometer festen Stand zeigt (etwa 2 Minuten lang). Temperaturzunahme mal Wasserwerth des Calorimeters gibt den rohen Brennwerth des verbrannten Gases. Für die Betriebsaufsicht genügt diese, in wenigen Minuten ausführbare Bestimmung, da es sich hier ja nur um die Schwankungen des Brennwerthes handelt. — Für die Bestimmung des wirklichen Brennwerthes ist zunächst das an der Gasuhr abgelesene Volum auf Normaldruck und 0° zu reduciren, nach der bekannten Formel

$$V = \frac{v.(B - e)}{760.[1 + (0{,}00366.t)]},$$

da das Gas in der Gasuhr völlig mit Wasserdampf gesättigt ist [2]). 1000 cc Gas bei 20° und 747° gemessen entsprechen also z. B.:

$$\frac{1000.(747 - 17)}{760.(1 + 0{,}0732)} = 896 \text{ cc.}$$

Durch Nichtberücksichtigung dieser Correctur kommen also leicht Fehler von 10 Proc. vor. — Der grösste Theil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers sammelt sich in *C*. Zur Bestimmung desselben wird das Kühlwasser in *A* ausgegossen, *C* (dessen Gewicht bekannt ist) aussen abgetrocknet (ohne dass Wasser ausfliesst) und gewogen. Für

1) Steht das zu untersuchende Gas nicht unter Druck, so wird es zunächst in einen Gasometer gesaugt, in welchem es mit möglichst wenig Sperrwasser (im ringförmigen Raum *r*) zusammenkommt, wie die Skizze (Fig. 22) andeutet.

2) Steht das Gas in der Uhr unter Druck, so ist auch dieser zu berücksichtigen; dieses fällt fort, wenn die Gaszufuhr geregelt wird, bevor das Gas in die Uhr tritt.

je 10 mg Wasser sind 6 cal. abzuziehen, wenn — wie üblich — der Brennwerth auf Wasserdampf von 20° bezogen wird, *C* wird dann mit destillirtem Wasser ausgespült (zur Entfernung von SO_2 und H_2SO_4) und für den nächsten Versuch getrocknet.

Zur Bestimmung des Gesammtschwefels in Leuchtgas, Wassergas o. dgl. verwendet Verf. den Apparat Fig. 23. Das durch eine Experimentirgasuhr gemessene Gas brennt aus einem kleinen Bunsenbrenner *B* in dem erweiterten Vorstosse *C*. Derselbe ist bei *v* durch einen Asbestring oder Kork mit dem Kühler *K* verbunden. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *n*, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und tropft in die weithalsige Flasche *F*. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *a* ein und fliesst aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Der Gasstrom wird so geregelt, dass eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4 bis 6 Proc. freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter o. dgl. getragen. Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 *l* Gas etwa 50 cc einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direct oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$ Normalalkali bestimmt werden. Zur Erleichterung einer vollständigen Condensation der Schwefligsäure kann man neben dem Brenner *B* ein Reagensrohr mit Ammoniak stellen und die Schwefelsäure dann gewichtsanalytisch bestimmen. 1 cbm Leuchtgas soll nicht mehr als 0,5 g Schwefel enthalten.

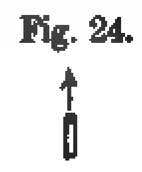
Fig. 23.

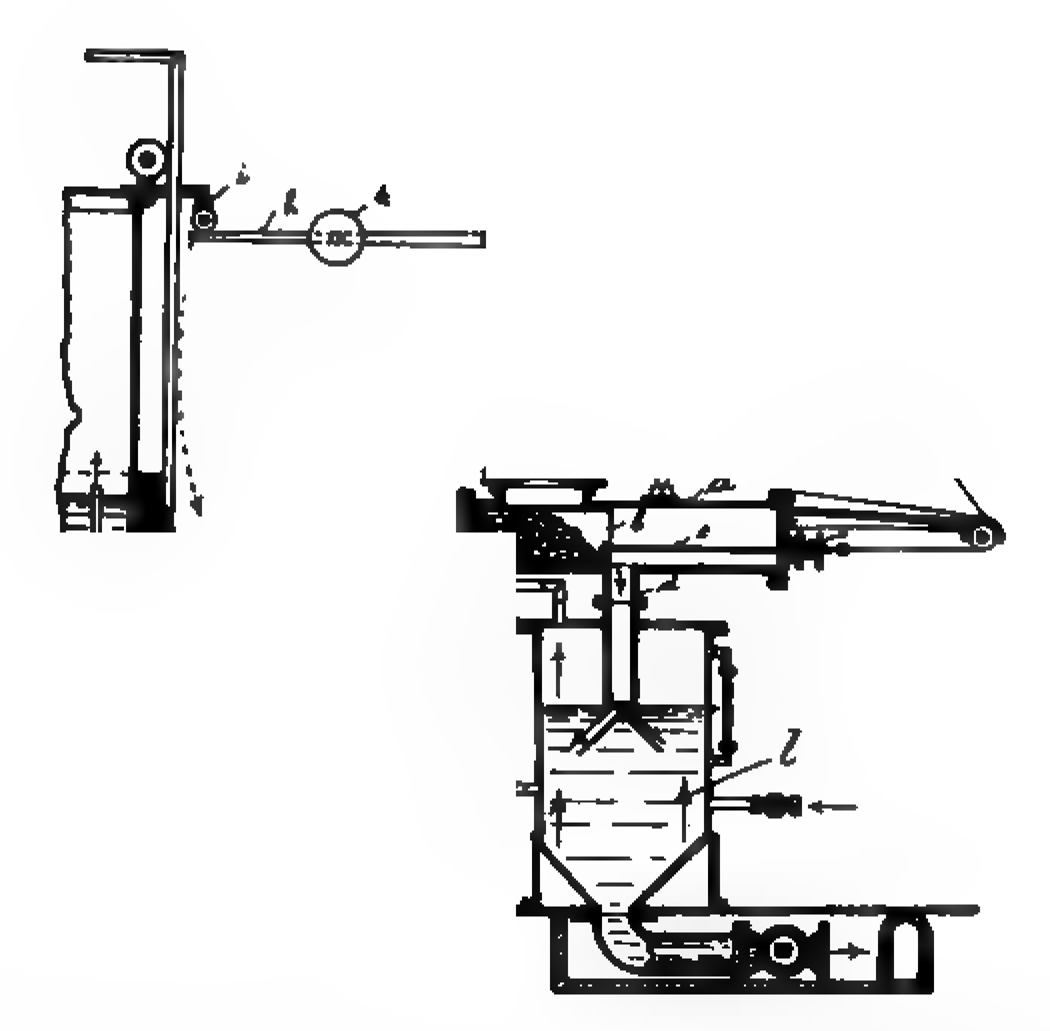
Acetylen.

Beschickungsvorrichtung für Acetylenapparate des Einwurfsystems von F. Sassmann (D. R. P. Nr. 120 298) ist gekennzeichnet durch einen kastenförmigen, allseitig gasdicht verschliessbaren Aufsatz, in dessen Innerem ein zur Aufnahme des gesammten Carbidvorraths bestimmter, unten und oben offener viereckiger Rahmen von der sinkenden Gasometerglocke allmählich über die Carbideinfüllöffnung des Entwicklers bewegt und dadurch entsprechend dem Gasbedarfe langsamer oder schneller entleert wird. In Fig. 24 bezeichnet *b* den mit Carbidstücken im natürlichen Böschungswinkel durch die obere Deckelverschraubung *g* gefüllten, oben und unten offenen Rahmen, der von einem gasdichten Mantel *a* umgeben ist, auf dessen glatter Bodenplatte der Rahmen *b* gleitet, und der mit dem unteren Rohransatze *d* gasdicht auf den Einfallschacht des Entwicklers *l* aufgesetzt ist. Am Rahmen *b* ist vorn in der Mitte die Stange *c* befestigt, die den

Mantel *a* in der Stopfbüchse *e* durchbricht und durch Schnur *f* und Rollenführung sowie Hebelstange *h* mit Auflage *i* und Gegengewicht *k* zur Ausgleichung der Reibung mit der Glocke in bekannter Weise derart in Verbindung steht, dass sie von der Glocke bei deren Sinken mit-

Fig. 24.





genommen wird, beim Steigen jedoch stehen bleibt. — Wenn die Glocke in Folge Gasverbrauches unter einen bestimmten Punkt sinkt, nimmt sie die Schnur *f* mittels der Auflage *i* oder einer ähnlichen Vorrichtung mit, die Schnur *f* zieht daher an der Stange *c* und schiebt den Rahmen *b* ein wenig über die Oeffnung *d* vor. Etwas Carbid gleitet herab, es entwickelt sich Gas, welches die Glocke anfüllt; sie steigt daher und der Carbidrahmen bleibt an der Stelle, an welche ihn die sinkende Glocke gebracht hatte, stehen. Bei weiterem Gasverbrauche und abermaligem Sinken der Behälterglocke wiederholt sich der Vorgang und so fort, bis

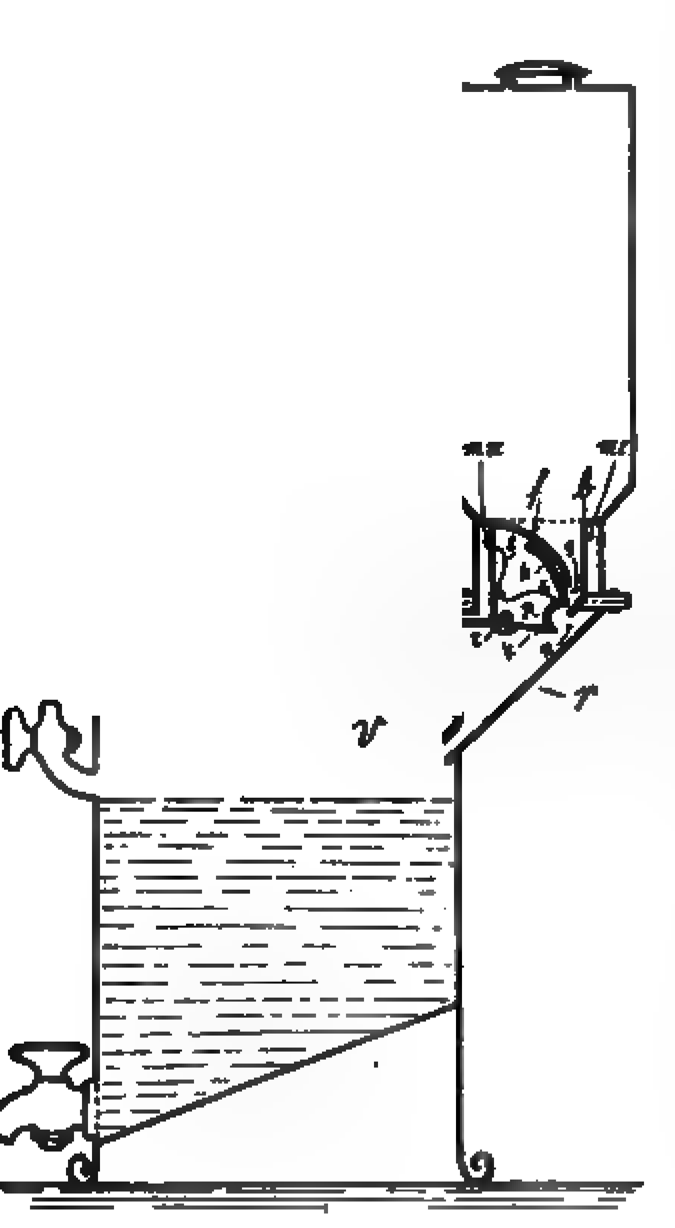
die Rückwand des Rahmens *b* bei *d* angelangt, d. h. der Carbidvorrath in *b* erschöpft ist. Behufs Neubeschickung ist dann, unter Umständen nach Absperrung des Rohres *d*, der Rahmen *b* mittels der Stange *o* zurückzuschieben, Deckel *g* abzunehmen und neues Carbid in *b* einzufüllen. Nach dem Verschliessen des Deckels *g* ist dann die Beschickungsvorrichtung ohne Weiteres betriebsbereit.

Acetylengasentwickler mit einer Kolbenvorrichtung zur Zuführung des Carbids von D. C. Beggs und W. Fielding (D. R. P. Nr. 122 206) ist dadurch gekennzeichnet, dass der durch Gegengewicht ausbalancirte Carbidcylinder unmittelbar mit der Gasglocke verbunden ist und der in seiner Endstellung die Carbidzufuhröffnung gasdicht abschliessende Kolben beim Sinken der Glocke mittels Stange und Zahnstange in den Cylinder hineingeschoben wird, während eine Stange beim Steigen der Glocke mittels Sperrklinke eingestellt wird, um einen Rückgang des Kolbens bei der Aufwärtsbewegung der Glocke zu verhindern.

Vom entwickelten Gase bethätigtes Schaufelwerk als Antriebsvorrichtung für den Carbidvertheiler eines Acetylenerzeugers von A. E. Adolfsson (D. R. P. Nr. 120 931), dadurch gekennzeichnet, dass das Gas unterhalb des Spiegels der Flüssigkeit, in die das Schaufelwerk eingetaucht ist, eintritt, zu dem Zwecke, auch den Auftrieb des Gases als treibende Kraft nutzbar zu machen. (Praktisch kaum durchführbar.)



Fig. 25.



Carbidventil für Acetylenentwickler von G. Winterscheidt (D. R. P. Nr. 122 912). An der Seite des Entwickelungsgefässes *v* (Fig. 25) ist ein schräger Kanal *r* angebracht, an welchem das Carbideinstreuventil befestigt ist. Dieses Ventil besteht aus einem würfelartigen Gehäuse *b*, dessen Boden und Deckel fehlt; jedoch sind die vier lothrechten Wände, d. h. die Seitenwände m^{I} und m^{III}, sowie die Vorder- und die Hinterwand mit einander verbunden, während eine viertelcylinderförmige Scheide-

wand *f* das Gehäuse *b* schräg nach unten durchschneidet. Diese Scheidewand *f* stösst jedoch nicht bis auf den an der Wand m^I angebrachten schrägen Ansatz *n*, sondern lässt einen Spalt *g* frei. Unter der Scheidewand *f* befindet sich der ebenfalls viertelcylinderförmige obere Theil *h* des Ventiles. An diesem Theile *h* ist unten der nach innen gebogene Theil *p* angebracht, welcher wieder mit dem unteren, einen stumpfen Winkel bildenden stabförmig verlängerten Theile *k* des Ventiles verbunden ist. Dieser untere Theil *k* ist auf der Achse *t* befestigt. Diese so verbundenen Theile des Ventiles werden nun durch eine Feder *s* abwärts gedrückt; dabei schliesst sich der Spalt *g*.

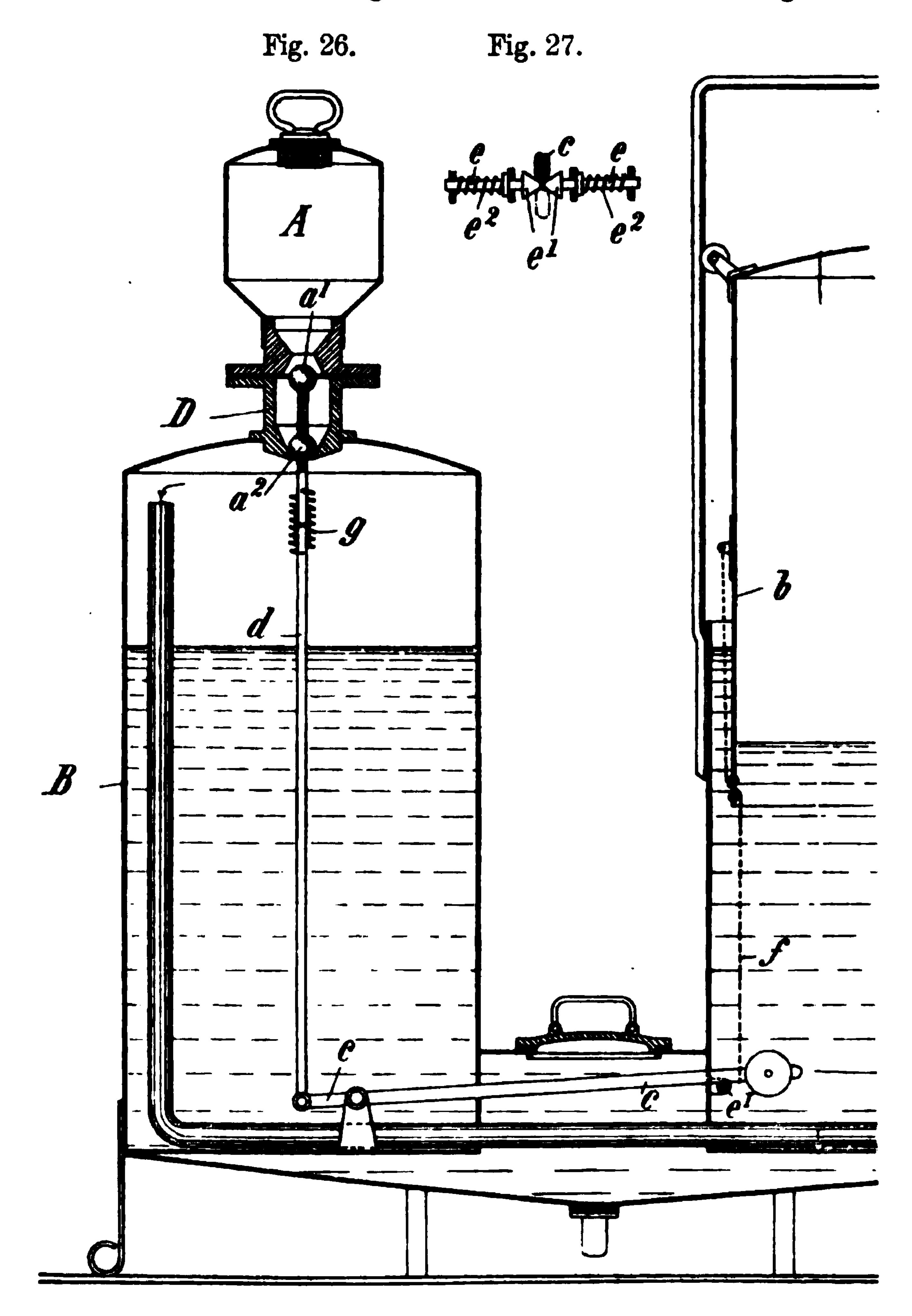
Vorrichtung zur Regelung der Zuführung des zur Gasentwickelung benutzten festen Materials bei Acetylenapparaten von F. Berger (D. R. P. Nr. 121 096) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein am Ende einer auf der Gasglocke angebrachten Gelenkstange befindlicher Fortsatz einen auf der Achse der den Carbidbehälter verschliessenden Klappe sitzenden Hebel dadurch bewegt, dass der Fortsatz beim Sinken der Glocke mit dem Hebel in Eingriff tritt, während er beim Steigen der Glocke zunächst den Hebel dreht und nach alsdann erfolgter Auslösung vom Hebel längs desselben hingleiten kann, so dass die Verbindung der Verschlussklappe des Carbidbehälters von der Bewegung der Gasometerglocke unabhängig wird.

Carbidbeschickungsvorrichtung für Acetylenentwickler von E. Pianet (D. R. P. Nr. 121 100) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Messbehälter von grösserem Querschnitt als der Carbidbehälter mit zwei Schiebern, die auf Rollen laufen und durch Pleuelstangen in gleicher Richtung geführt werden, versehen ist, wobei die Schieber durch Hebel von dem Gassammler so bewegt werden, dass beim Heben des Sammlers der obere Schieber geöffnet, der untere Schieber geschlossen wird, während beim Sinken des Sammlers der obere Schieber geschlossen und der untere Schieber geöffnet wird.

Der Acetylenentwickler der Hanseatischen Acetylen-Gas-Industrie-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 116 472) besteht in bekannter Weise aus einem Vorrathsbehälter *A* (Fig. 26 u. 27 S. 56) zur Aufnahme des Carbides, aus dem Entwickelungsraum *B* und aus dem Gassammler *C*. Die Räume *B* und *C* können unten mit einander verbunden sein, so dass sie einen gemeinsamen Wasserraum bilden. Wie in ähnlicher Form schon bekannt, befindet sich zwischen Vorrathsraum *A* und Entwickelungsraum *B* ein Messraum *D*, dessen Ein- und Auslass nach dem Grade der Gasentwickelung und nach der im Gassammler vorhandenen Gasmenge durch ein Doppelventil, welches von der Gasglocke gesteuert wird, abwechselnd geöffnet und geschlossen wird. Das Doppelventil wird von zwei Ventilschlussorganen $a^1 a^2$ (Tellern, Kegeln, Kugeln) gebildet, welche derart mit einander und mit einem Hebelwerk verbunden sind, dass bei genügender Gasentwickelung und Gasmenge im Gassammler das Ventilorgan a^2 den Auslass der Messkammer *D* zum

Entwickelungsraum *B* absperrt und das Ventilorgan a^1 den Einlass der Vorrathskammer *A* zur Messkammer *D* offen lässt, also letztere mit Carbid gefüllt wird, während die Umsteuerung des Ventiles eintritt, d. h. der Einlass der Messkammer geschlossen und der Auslass geöffnet wird,

Fig. 26. Fig. 27.



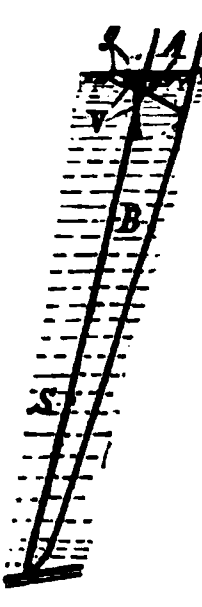
wenn die Gasglocke *b* in Folge Abnahme der Gasmenge sich senkt, hierbei auf den Hebel *c* stösst und damit die Ventilstange *d* mit dem Doppelventil $a^1 a^2$ anhebt. An dieser Ventilsteuerung ist eine besondere Sperrung eingerichtet, um den Messraum *D* so lange gegen die Vorrathskammer *A* abzuschliessen und gegen den Entwickelungsraum *D* offen zu halten, bis wieder genügend Acetylen entwickelt ist. Der unter die

Glocke *b* ragende Arm des Hebels *c* ruht nämlich auf einem federnden Stützlager, bestehend aus zwei Bolzen *e*, welche den Hebelarm mittels Keilflächen e^1 umfassen und in dieser Lage durch Federn e^2 gehalten werden (Fig. 27). Durch den Druck der niedergehenden Glocke wird der Hebelarm zwischen den Keilflächen e^1 unter Seitwärtsschiebung der Bolzen *e* hindurchgedrängt und bleibt unterhalb der Keilflächen liegen, bis die Glocke durch zuströmendes Gas wieder gehoben wird und in einer bestimmten Höhenlage durch eine Kette *f* den Hebelarm wieder über sein Stützlager zieht. — Während der unteren Lage des Hebelarmes ist der Messraum *D* zur Vorrathskammer *A* geschlossen und zum Entwickelungsraum *B* geöffnet und das Carbid aus ihm in den Entwickelungsraum gefallen. Während dieser Zeit kann man den äusseren Verschluss des Vorrathsraumes öffnen und Carbid in den Raum nachfüllen, ohne durch die Gasentwickelung gestört zu werden oder diese zu stören. Die Ventilstange *d* ist zweckmässig durch Theilung und Verbindung beider Theile mittels Schraubenfeder *g* dehnbar eingerichtet, so dass sie sich ohne Störung des Betriebes etwas verlängert, wenn die Gasglocke durch den Gaszufluss über ihre normale Höhe gehoben wird.

Acetylenentwickler. Nach N. Caro (D. R. P. Nr. 116 245) ist das Beschickungsrohr *B* (Fig. 28) sehr steil angeordnet, so dass die Breite des Entwickelungsbehälters nur gering zu sein braucht. Das Carbid gleitet rasch in dem Rohre *B* herab. Das Beschickungsrohr besitzt einen sich nach unten erweiternden Schlitz *S* und etwas oberhalb desselben eine mit einem Gegengewichte *g* versehene Klappe *V*. Das sich in dem Rohre *B* entwickelnde Gas entweicht entweder durch den Schlitz *S* oder durch einen bei der Klappe *V* angebrachten Schlitz *A* in den Entwickelungsbehälter.

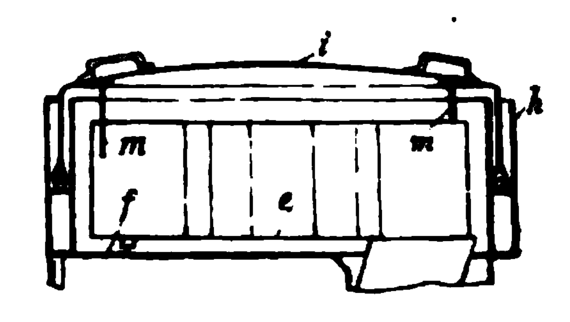
Fig. 28.





Acetylenentwickler mit durch Flüssigkeitsverschluss abgedichtetem Carbidbehälter. Nach N. Caro (D. R. P. Nr. 115 634) ist die Zellentrommel *a* (Fig. 29) auf den Rollen *f* drehbar gelagert und wird bei der Drehung des Entwicklerdeckels *i* mittels der an diesem befestigten Mitnehmer *m* in Bewegung versetzt. Dabei entleert sich eine Zelle nach der anderen. Der Deckel taucht in einen am Entwicklergehäuse angeordneten Flüssigkeitsverschluss *h* ein und kann daher den im Entwickler auftretenden Druckschwankungen folgen.

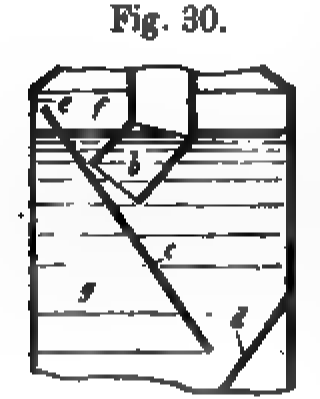
Fig. 29.



Wasserentgasungsplatte für Acetylenentwickler. Nach J. Schammel (D. R. P. Nr. 117 308) fällt das Carbid aus dem Schachte *b* (Fig. 30 S. 58) auf den Platten *c* und *d* in den Entwickelungsraum hinab. Das unterhalb der Platte *c* entstehende Acetylen

bringt das Wasser in Wallung, so dass das Acetylen-Wassergemisch durch die enge Oeffnung *e* hindurchtritt. Das befreite Gas bleibt in dem Raume *f*, das Wasser fällt in den Raum *g* zurück.

Fig. 30.



Acetylenentwickler der Gesellschaft für Heiz- und Beleuchtungswesen (D. R. P. Nr. 116471). In dem Entwickler *a* (Fig. 31) ist die Vergasungsglocke *b* angebracht, die oben geschlossen, unten offen ist und den an der einhängbaren Stange *d* angebrachten Carbidbehälter *e* aufnimmt. In dem Raum b^1 entwickelt sich das durch Rohr *c* nach dem Gassammler führende Acetylen. (Vgl. J. 1900, 46.) Soll nun das im Entwickler *a* befindliche Wasser, etwa behufs gründlicher Reinigung, ausgeleert werden, so würde in den Vergasungsraum *b* Luft eindringen bez. Gas aus ihm austreten. Um dies zu vermeiden, umgibt man den unteren Theil der Glocke *b* mit einer Schale, welche in ähnlicher Weise wie der Carbidbehälter *e* an einer anhängbaren Stange angebracht ist.

Fig. 31.

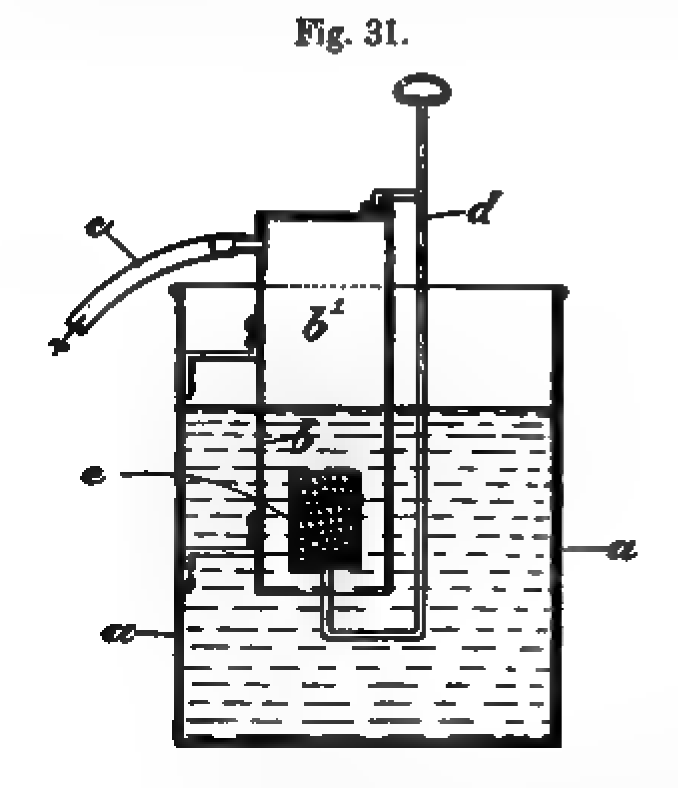


Fig. 32.

Die Schale muss natürlich eingehängt werden, so lange das Vergasungswasser noch den unteren Rand der Glocke *b* umspült.

Acetylenentwickler mit Carbidzuführung von E. Eisele (D. R. P. Nr. 116 824). In dem auf den Füssen *b* (Fig. 32) ruhenden, zum Theil mit Wasser gefüllten, grossen Behälter *a* ist ein mit schräg stehenden Seitenwänden versehenes, unten offenes Gefäss *d* angebracht, unter welchem ein Rohr *c* mündet, welches durch den Boden des Behälters *a* in die Gasglocke führt. Auf *d*, dem eigentlichen Entwickler, sind zwei geländerartige, ungleich hohe Gerüste *e* und *f* neben einander angeordnet. An diesen hängen mittels der Stangen *s* mit

Nasen *n*, die sich über *e* bez. *f* legen, mit Carbid gefüllte, vielfach durchlöcherte Gefässe *l*. Zwischen den beiden Gerüsten ist ein drehbarer, durch eine Kette mit der Gasglocke in Verbindung stehender Hebel *m* angeordnet, welcher beim Sinken des Gasdruckes in die Höhe gezogen wird und dabei, indem er die Nasen *n* der Stangen *s* zurückschiebt, die Carbidgefässe *l* auf beiden Seiten abwechselnd abhängt, so dass sie auf den schrägen Flächen von *d* abwärts gleiten. An einem Bügel *i*, welcher die Stangen *s* führt, hängt sich mittels des an den Stangen sitzenden, nach der Seite stehenden Stiftes *k* der Carbidbehälter *l* auf und bewegt sich, in dem Bestreben, seinen Schwerpunkt unter den Stützpunkt zu bringen, unter das Gefäss *d*. Das sich entwickelnde Acetylen fliesst durch das Rohr *c* in die Gasglocke ab.

Vorrichtung zur Zuführung und Vertheilung des Carbides für selbstthätig wirkende Acetylengaserzeuger von A. Molet (D. R. P. Nr. 117 040) ist gekennzeichnet durch einen Zufuhrtrichter mit einem Carbidvertheiler, bestehend aus einem unterhalb der Trichtermündung schwingend angeordneten, an drei Seiten mit Rändern versehenen, schaufelartigen Gefäss, dessen vierte, keinen Rand besitzende Seite einen Ausschnitt hat, auf welchem Zuführer eine aus dem Trichter niedersinkende Menge Carbides derart sich anhäuft, dass ein Oeffnen des Trichters unter dessen Mündung vermieden wird, während beim Schwingen des durch einen Schwimmer bethätigten Zuführers Carbid durch dessen Ausschnitt und über eine unter letzterem liegende Führungsrinne in den Entwickler fällt.

Carbidvertheiler für Acetylenentwickler. Nach H. Studtmund (D. R. P. Nr. 117 069) erweitert sich das Carbidrohr *e* (Fig. 33) oben zu einem Trichter *k*, welcher von einer Schiene *i* überspannt wird, die einen senkrechten Stift *s* trägt. Auf diesen Stift ist von unten her eine Feder *n* aufgereiht. Diese trägt einen kleineren, umgekehrten Trichter *m*, welcher durch ein Verstrebungsrohr und einige Spannstangen *r* mit einer gewissermaassen die Decke bildenden Scheibe *q* in Verbindung steht. Ueber die zuletzt genannten Theile ist eine Glocke *l* gestülpt, welche auf dem Trichter *m* aufruht und mit ihm als Boden den Carbidbehälter bildet. Der kuppelartige obere Abschluss der Glocke *l* ist bei *t* an eine Vorrichtung zur Abhebung der Glocke von dem Boden *m*, z. B. vermöge eines über Rollen geführten Zugmittels, an die Gassammelglocke angeschlossen. Im Innern der Glocke *l* befinden sich die Carbidstücke. Wird diese Glocke aus Glas gefertigt, so stellen sich dem Abfallen der Carbidstücke von ihrer Wandung

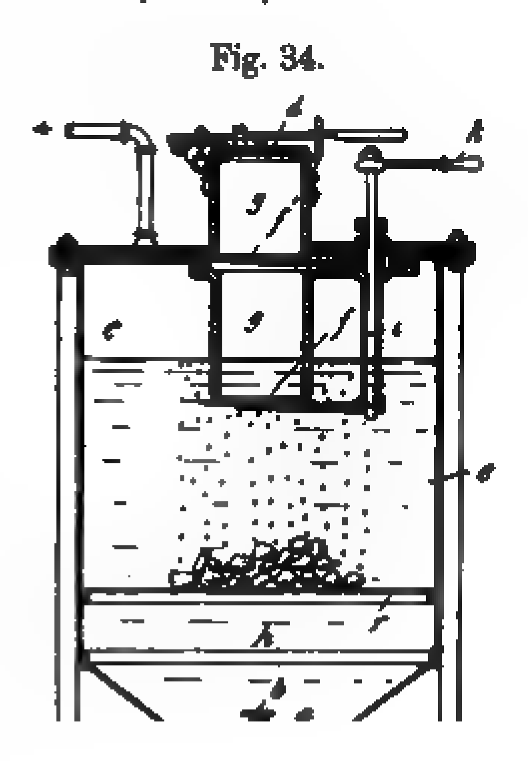
Fig. 33.

die geringsten Widerstände entgegen; gleichzeitig wirkt die Glocke dann als Carbidstandsanzeiger. Sobald nun die Gashaube in Folge Abnahme des unter ihrem Drucke stehenden Gases sinkt, bewirkt dies in Folge der geschilderten Einrichtung ein Abheben der Glocke *l* von dem trichterartigen Boden *m*, demgemäss werden einige Carbidstücke herausfallen und durch das Rohr *e* in den Entwickler gelangen. Wenn dann in Folge weiter gebildeter Gasmengen die Gashaube zu steigen beginnt, so senkt sich die Glasglocke *l* wieder und verhindert das Carbid am weiteren Herausfallen. Bei jeder neuen Abnahme des Gases tritt eine abermalige Senkung der Gashaube ein und in Folge dessen eine neue selbstthätige Carbidzuführung. Die Grössenabmessungen der Glocke *l* sind derart, dass sie die für eine bestimmte Zeit ausreichende Carbidmenge aufzunehmen vermag, so dass also während dieser Zeit eine selbstthätige vollkommen betriebssichere, weil thunlichst einfache und jederzeit leicht zugängliche Carbidzuführung erreicht ist. Wenn die Glocke von Neuem gefüllt werden soll, so löst man das bei *t* anschliessende Zugmittel ab und hebt die Glasglocke sammt Trichter und Zubehör von dem Führungsstifte *s* ab, wendet das Ganze um, zieht den Trichter etwas vom Glasrande hinweg und füllt nun die Glocke mit neuem Carbid an, um schliesslich diese Glocke, gegen deren Rand der Trichter *m* herangehalten wird, wieder auf den Führungsstift *s* aufzusetzen und das Zugmittel bei *t* wieder einzuhängen.

Acetylenentwickler von Pärli & Brunschwyler (D.R.P. Nr. 117 131) besteht im Wesentlichen aus dem Einfüllschachte *g* (Fig. 34) mit dem gasdichten Keilverschlusse *d*, sowie zwei Drehschiebern *f* und und f^1, welche an der Drehachse *i* befestigt sind. Mittels des Hebels *k* können die Schienen gedreht werden. Der Entwickelungsbehälter *e* besitzt am unteren Ende einen Carbidrost *r*, sowie an dem trichterförmigen Ende einen Schlammhalter *h* mit Ablassorgan und Sicherheitsventil *v*. An diesem Ventile sind vier Rührstäbe *a* mit einem Rührbleche *b* angebracht, welche Vorrichtung in den Schlamm hineinragt und bei Oeffnen des Ventiles *v* den Schlamm aufrührt und zum Abfluss bringt. Das Ventil *v* ist an dem Hebelarm *w* drehbar befestigt, welcher mit dem Gegengewichte *t* belastet ist. Durch dieses Gegengewicht wird das Ventil *v* fest an seine Sitzfläche angedrückt. Der Einfüllschacht *g* ragt mit seinem unteren Ende in das Wasser des Gaserzeugungsraumes *e* hinein, wobei der Schieber *f* sich ebenfalls im Wasser befindet. Der Schieber f^1 dagegen ist so hoch angebracht, dass er nicht mit dem Wasser in Berührung kommt. Beide Schieber *f* und f^1 sind in genau über einander liegender Stellung an der Drehachse *i* befestigt, so dass beide stets zugleich entweder den Einfüllschacht schliessen oder ihn geöffnet lassen. — Die beiden Drehschieber *f* und f^1 befinden sich in der Schlussstellung, d. h. sie schliessen den Füllschacht *g* doppelt ab. Der Keilverschlussdeckel *d* wird geöffnet, das für die Gasentwickelung erforderliche Carbid wird auf den oberen Drehschieber f^1 geschüttet und hierauf der Deckel wieder gasdicht verschlossen. Der Schieberhebel *k* wird gedreht, wo-

durch der Füllschacht unten geöffnet wird und das Carbid ins Wasser und auf den Rost *r* fällt. Die Drehschieber *f* und *f*[1] werden sofort wieder mittels des Hebels *k* in ihre Schlussstellung zurückgedreht. Die sich entwickelnden Gase steigen in lothrechter Richtung auf, werden jedoch durch den Schieber *f* verhindert, in den Füllschacht einzudringen, und entweichen durch das Gasableitungsrohr. Der obere Drehschieber bezweckt, einen trockenen Raum für das Carbid zu schaffen, bevor es unter gasdichtem Verschluss ins Wasser gebracht wird. Die beiden Schieber zusammen bewirken, dass der Deckel *g* geöffnet werden kann, ohne dass das Gas entweicht. Das Ablassorgan dient zugleich als Sicherheitsventil. Sein Belastungsgewicht ist so bemessen, dass es gerade genügt, den Druck des Wassers und den Gasbetriebedruck aufzuheben. Bei dem geringsten Ueberdruck aber öffnet sich das Ventil und schafft dem Gasüberschuss durch Entleerung des Wassers Platz. Bei stärkerem Ueberdrucke entleert es völlig und legt das auf dem Roste befindliche Carbid trocken, so dass die Gasentwickelung aufhört.

Fig. 34.



Vorrichtung zur Acetylenentwickelung. Nach T. G. Turner (D. R. P. Nr. 118 500) werden wasserdichte Carbidbehälter verwendet, welche erst nach ihrer Einführung in den Entwickelungsbehälter zerbrochen werden. Es geschieht dies in der Art, dass die Behälter für das Carbid, auf einen in dem Innern des Entwicklers angebrachten Schüttelrost hinabfallend, beim Aufschlagen zerspringen.

Carbidvertheiler für Acetylenentwickler von Turner (D. R. P. Nr. 118 501) besteht aus einem drehbaren, mit nach innen zu abgeschrägter Kranzfläche versehenen Fächerrade, welches in einem mit dem Entwickler verbundenen Vorrathsbehälter gelagert ist und die in ihm liegenden Carbidbehälter aus seinen Fächern durch eine Oeffnung nach einander in den Entwickler hinabrollen lässt. Das Fächerrad kann durch einen Wasserverschluss nach aussen hin abgedichtet sein.

Umschaltvorrichtung für Acetylenapparate mit periodischer Carbidzuführung zu zwei Entwicklern. Nach O. Fischer (D. R. P. Nr. 118 575) bethätigt eine an der Gasglocke befestigte Stange zwei Sperrklinken, welche sich beim Steigen der Glocke

abwechselnd gegenseitig sperren und auslösen, beim Sinken der Glocke dagegen die Carbidzuführungsvorrichtung zur Drehung bringen.

Acetylenentwickler für selbstthätigen Dauerbetrieb von E. Dörr (D. R. P. Nr. 117 652) ist gekennzeichnet durch eine mit dem Entwickler verbundene communicirende Röhre, in welcher eine mit Carbid gefüllte, ohne Unterbrechung des Betriebes auswechselbare, sich durch die sinkende Gasometerglocke nach und nach entleerende Tauchglocke gasdicht eingesetzt wird.

Acetylenentwickler von F. Schmetz (D. R. P. Nr. 117 653) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwecks genauer Regelung der Carbidzufuhr entsprechend der Gas-Zu- und -Abnahme eine in dem Carbidzufuhrrohre schwebende, mit der Gasglocke verbundene Stange in die Carbidauslassöffnung an dem Carbidbehälter mit einer conischen Spitze reicht, deren Länge gleich der Hubhöhe der Gasglocke ist, so dass sie bei Hebung und Senkung der Gasglocke, genau deren Stand entsprechend, die Carbidauslassöffnung in ihrem Querschnitte verengt bez. mehr frei gibt und bei dem höchsten Stande der Gasglocke ganz schliesst.

Der Acetylenentwickler. H. v. Celsing und G. Dalen (D. R. P. Nr. 118 890) beschreiben eine Einrichtung an solchen Acetylenentwicklern, bei welchen das Carbid in ein oberhalb des Wasserspiegels eines Wasserbehälters angebrachtes Gefäss eingefüllt wird und in diesem Gefässe auf einem losen Boden ruht, welcher durch Gasdruck unter Vermittelung einer Flüssigkeit aufwärts gedrückt wird. Diese Einrichtung ist ein geschlossener Druckbehälter, durch welchen der erwähnte Druck erzielt wird, wobei dieser Druck vom Gassammler durch einen mittels eines Armes bethätigten Hahn geregelt wird. Die Anordnung des geschlossenen Druckbehälters hat den Vortheil, dass immer dieselbe Flüssigkeitsmenge zur Verwendung kommt, indem der erforderliche Druck im Druckbehälter durch Hinunterdrücken des Bodens erneuert wird.

Acetylenentwickler derselben (D. R. P. Nr. 121 099), bei welchem das Carbid auf einem in einem senkrechten Cylinder beweglichen Kolben gelagert ist und von da in ein umgebendes Entwickelungsgefäss über den oberen Rand des Cylinders geworfen wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass die den Kolben tragende Stange in der conaxialen Bohrung eines über der Cylinderöffnung feststehenden, die Spitze nach unten kehrenden Kegels mit möglichst wenig Spielraum geführt wird, so dass beim Anheben des Kolbens die aufgeschüttete Carbidmasse von den Mantelflächen des Kegels seitlich über den Cylinderrand gedrückt wird.

Schlammrührvorrichtung für Acetylenentwickler derselben (D. R. P. Nr. 124 620), bei denen der Kalkschlamm sich auf dem Boden des Entwickelungsgefässes sammelt, ist dadurch gekennzeichnet, dass zur kräftigen Umrührung der im Entwickelungsgefässe befindlichen Mischung von Wasser und Kalk an dem Ablassrohre zwischen Entwickelungsgefäss und Auslassverschluss ein mit einem Pumpenkolben ausgerüsteter Cylinder eingeschaltet ist.

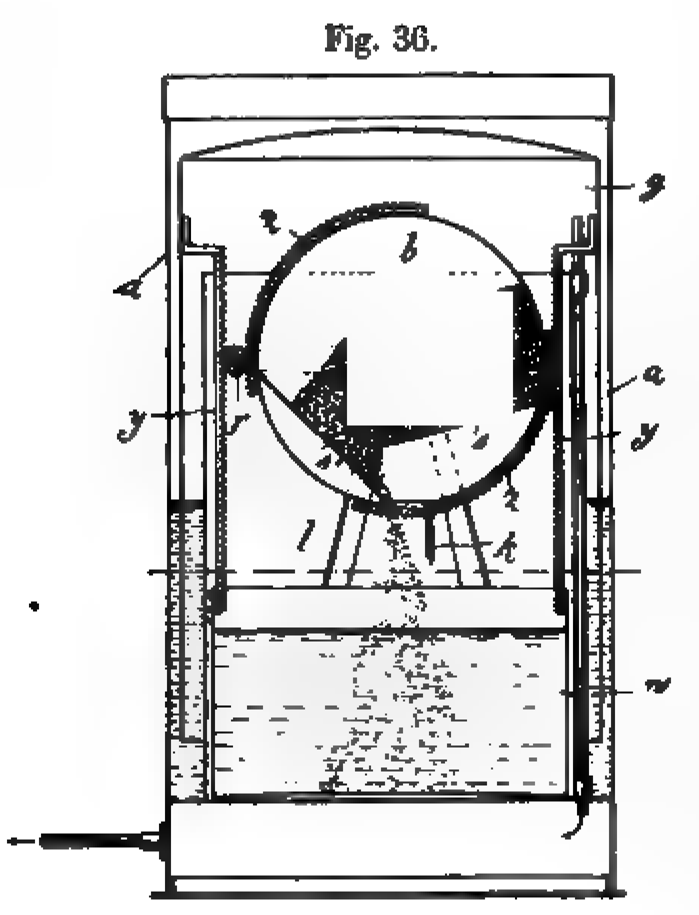
Carbidzuführung für Acetylenentwickler. Nach A. Wegmann-Hauser (D. R. P. Nr. 119233) baut sich das Carbid sehr leicht fest, wenn es in Folge seiner Schwere zwischen feststehenden, die Richtung irgendwie erheblich ändernden Wandungen heruntersinken soll. Nur auf einer Bahn, auf der ihm nicht durch Aenderung der Bewegungsrichtung Hindernisse bereitet werden, folgt es mit Sicherheit der Wirkung der Schwere. Es sind deshalb alle jene Einrichtungen als fehlerhaft zu bezeichnen, bei welchen Mechanismen das Carbid auch nur in kleinsten Theilen einklemmen können, oder wo das Vorrathsgefäss sich nach unten verengt, oder wo am Vorrathsgefässe stark gebogene Wandungen angebracht sind, oder wo durch den Bewegungsmechanismus starke Aenderungen der Bewegungsrichtung, z. B. eine Drehung um 90°, bewirkt werden sollen. Alle diese Mängel sollen durch den vorliegenden Apparat vermieden werden. Das Carbidvorrathsgefäss *f* (Fig. 35) ist schräg gelagert, und zwar so, dass es mit der Horizontalen einen grösseren Winkel als die Carbidböschung bildet; dessen Wandungen sind so geformt, dass sie eine hindernde Ablenkung des Carbides aus der Bewegungs- bez. Rutschrichtung nicht bewirken. Von den Kanten *k* und *o* an erweitert sich der Querschnitt des Gefässes *f* plötzlich in der angegebenen Weise, in diese Erweiterung ist eine Trommel *t* mit Rippen zum Mitnehmen des Carbides eingebaut, welche in der Pfeilrichtung um die Welle *w* eingedreht werden kann, wobei sie Carbid mitnimmt und es durch den Schacht *z* fallen lässt, welcher mit der Einfüllöffnung eines Entwicklers in Verbindung steht. Die Trommel ist so angebracht und bemessen, dass ihr oberer Theil einestheils einen genügenden Boden bildet, auf dem sich das Carbid lagern kann, ohne über die Trommel hinunterzufallen, während andererseits die Carbidböschung annähernd tangential auf der Trommel abschneidet, so dass eine kleine Drehung genügt, um den äussersten Theil der Böschung zum Fallen zu bringen. Die Trommel muss also so bemessen und angebracht sein, dass der Winkel φ, gebildet von

Fig. 35.

einer Tangente von *k* aus an den Umfang der Trommel und einer Horizontalen, etwas kleiner ist als der Böschungswinkel des Carbides. Die Kante *o* steht, von oben gesehen, über die Kante *k* vor, damit sich nicht etwa zwischen einer unter *o* hervortretenden Rippe der Trommel, welche dort noch etwas nach oben wirkt, und der Kante *k* Carbidstücke einklemmen können.

Carbidzuführungsvorrichtung. Nach J. Rawitzer (D. R. P. Nr. 119 772) ist der drehbare kugel- oder trommelartige Carbidbehälter *b* (Fig. 36) mit einer durch eine Klappe *k* verschliessbaren Oeffnung versehen. Beim Heben der Gasglocke und bei der dementsprechenden Drehung schliesst sich die Klappe, sie öffnet sich dagegen, wenn sich die Oeffnung nach unten richtet. Der Carbidbehälter, welcher mit dem Wasserbehälter durch die Lager *l* verbunden ist, ist mit kreisbogenförmigen Zahnstangen *z* versehen, während sich in der Gasglocke Zahnstangen *y* befinden. Die Zähne der letzteren greifen entweder in die Zahnung *z* unmittelbar ein oder in Zahnräder *r*, welche die Drehung übermitteln. Es können mehrere Zahnräder angeordnet werden und so eingerichtet sein, dass eine langsamere oder schnellere Drehung des Carbidbehälters stattfindet. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird der Behälter so gedreht, dass die Oeffnung mit der Klappe *k* mehr oder weniger nach oben gerichtet und die Klappe geschlossen ist. Hierauf wird die Glocke *g* in den Ringraum *a* eingesetzt und abwärts bewegt. Es greifen dann die Zahnungen *z* bez. die des Rades *r* ein und es findet eine Drehung des Behälters in der Weise statt, dass sich die Oeffnung mit der Klappe nach unten bewegt. In Folge des Oeffnens der Klappe fällt Carbid in den Wasserbehälter *w* hinab und es entwickelt sich sofort Gas, so dass sich die Glocke hebt, wodurch der Behälter *b* wieder so gedreht wird, dass sich die Oeffnung nach oben richtet und durch die Klappe *k* selbstthätig geschlossen wird. Sinkt nun die Glocke wieder, so dreht sich auch die Oeffnung des Behälters wieder nach unten und das Spiel beginnt von Neuem. Die Trommel ist mit einer drehbaren Klinke versehen, durch welche die Klappe *k* verschlossen werden kann. Der Verschluss der Klappe durch die Klinke erfolgt nach

Fig. 36.



dem Füllen des Behälters, damit beim ersten, durch die Hand erfolgenden Niederbewegen der Glocke das Carbid nicht schon herausfallen kann, bevor die Glocke in die tiefste Stellung gekommen ist. Es würde sonst die Gasentwickelung vor sich gehen, während noch ein grösserer Theil Luft in der Glocke enthalten ist, und diese würde das Gas ungünstig beeinflussen. Das Zurückschieben der die Klappe geschlossen haltenden Klinke erfolgt dadurch, dass sie bei der der Trommel durch das Niederbewegen der Glocke ertheilten Drehbewegung schliesslich an den Ständer eines der Lager *b* oder einen besonderen Anschlag trifft, wodurch das Zurseiteschieben der Klinke bewirkt und die Klappe frei wird. Damit das Abfallen leicht und regelmässig von Statten geht, ohne dass eine zu grosse Menge des Carbides beim Niederbewegen des Behälters gegen die Klappe drückt, ist in dem Behälter eine Scheidewand *s* und eine Abfallplatte s^1 angebracht, auf welch letzterer das Carbid leicht nach der Oeffnung hingleitet.

Bei einem Acetylengasentwickler mit automatischer Zufuhr der Carbidpatronen empfiehlt H. Daut (D. R. P. Nr. 119 108) eine Vorrichtung zum Abführen der Patronen, dadurch gekennzeichnet, dass ein im Innern des Entwicklers angeordnetes, mit einer Zahnstange in Eingriff stehendes Flügelrad durch den steigenden Gasdruck unter Vermittelung eines Schwimmers o. dgl. bewegt wird und dadurch gleichzeitig einen Hebel bethätigt, der für eine abgeführte leere Carbidpatrone dem Entwickler eine volle zuführt, so dass stets die gleiche Anzahl von Patronen im Innern des Entwicklers gefördert wird.

Der Acetylenentwickler desselben (D. R. P. Nr. 122 660) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem Deckel eines den Entwickelungsraum mit Wasser versorgenden Behälters ein unten offener Cylinder eingesetzt ist, welcher mit einem mit dem Druckregler ausgestatteten Füllbehälter in Verbindung steht, zu dem Zwecke, durch Auffüllen nur eines Gefässes gleichzeitig den Behälter, den Reiniger und den Druckregler füllen zu können.

Acetylenentwickler. Nach O. Ernst und A. Philips (D. R. P. Nr. 121 323) ist in einen äusseren Wasserbehälter *B* (Fig. 37 S. 66) das herausnehmbare Entwickelungsgefäss *E* eingesetzt, welches unten Löcher *L* trägt und an seiner Decke mit einem Rohre oder einer Hülse *H* versehen ist. Diese Hülse dient zur Aufnahme des stangenförmigen Carbides *C*, welches durch seine eigene Schwere oder durch den Druck einer Feder *F* oder eines Gewichtes gegen den Widerstand *S* gedrückt wird. Es kommt als Auflage für die Carbidstange eine Spitze oder Kante *S* in Anwendung, die dem Carbid einen äusserst geringen Stützpunkt bietet. Die röhrenförmige Carbidhülse *H* kann oben völlig geschlossen sein oder auch einen gasdicht schliessenden Deckel tragen. In dem ersteren Falle muss die das Herausfallen der Carbidstange verhindernde Auflage zum Abnehmen oder Zurseiteschieben eingerichtet sein, weil das Carbid in diesem Falle von unten eingeführt wird. Setzt man das Entwickelungsgefäss *E* mit gefüllter Carbidhülse in den bis

etwa bei „*i*“ mit Wasser gefüllten Behälter *B* ein und öffnet den Hahn *A* des Gasentnahmerohres *R*, so gelangt das Wasser zum unteren, aus der Hülse hervorragenden Theil der Carbidstange *C*, und die Gasentwickelung beginnt. Dadurch wird das Wasser vom Carbid hinweg- und in den Behälter *B* emporgedrängt. Die geringe Menge des am Carbid haftenden Kalkschlammes wird durch erneute Gasentwickelung jedesmal abgestossen und sammelt sich am Boden des herausnehmbaren Siebeinsatzes *J* an, während die Carbidstange in dem Maasse, wie sie verbraucht wird, nachgleitet. Die Carbidstange kann, ausgenommen an ihrem unteren Ende, mit einem wasserdichten, leicht zerstörbaren Ueberzuge, z. B. Firniss, versehen werden, damit die den Wasserdämpfen ausgesetzte Fläche möglichst klein ist.

Fig. 37.

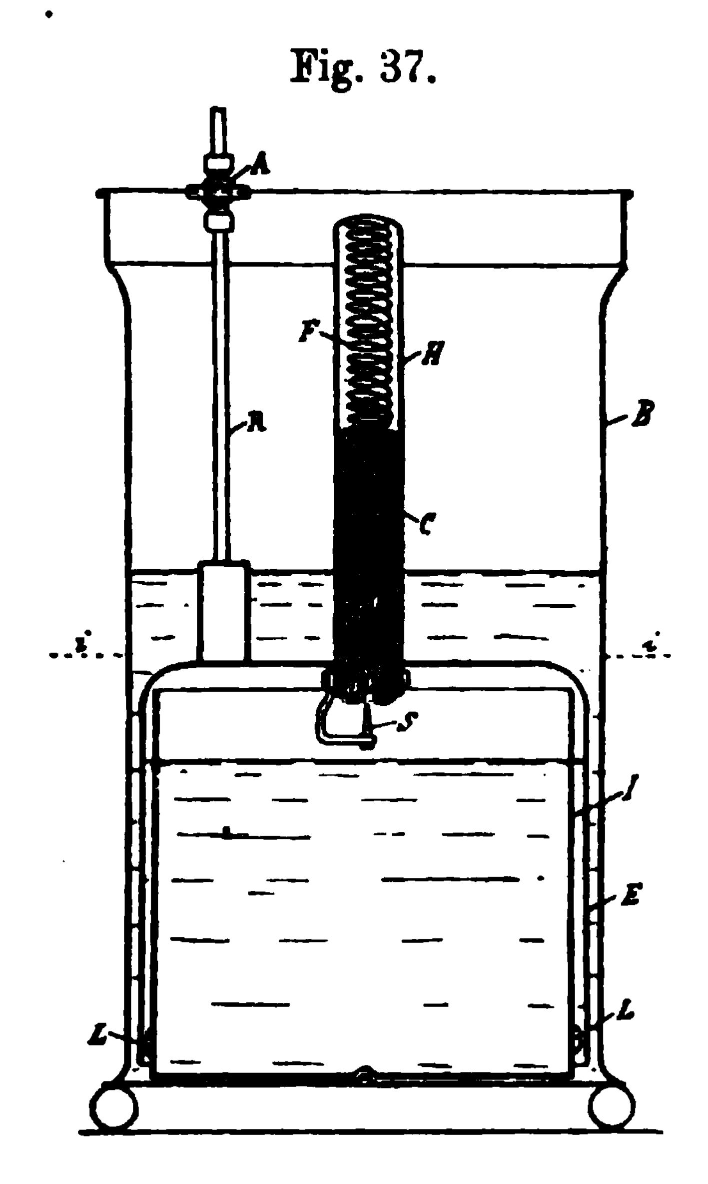
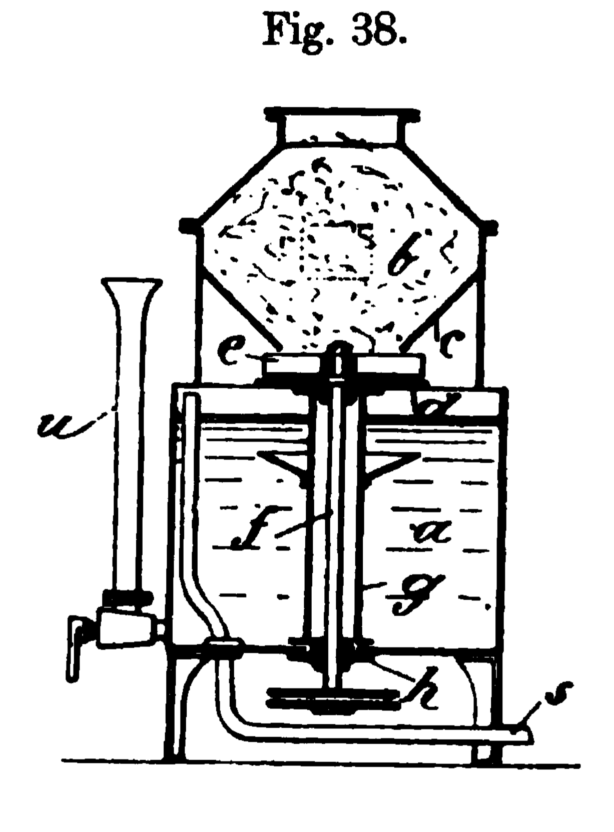


Fig. 38.



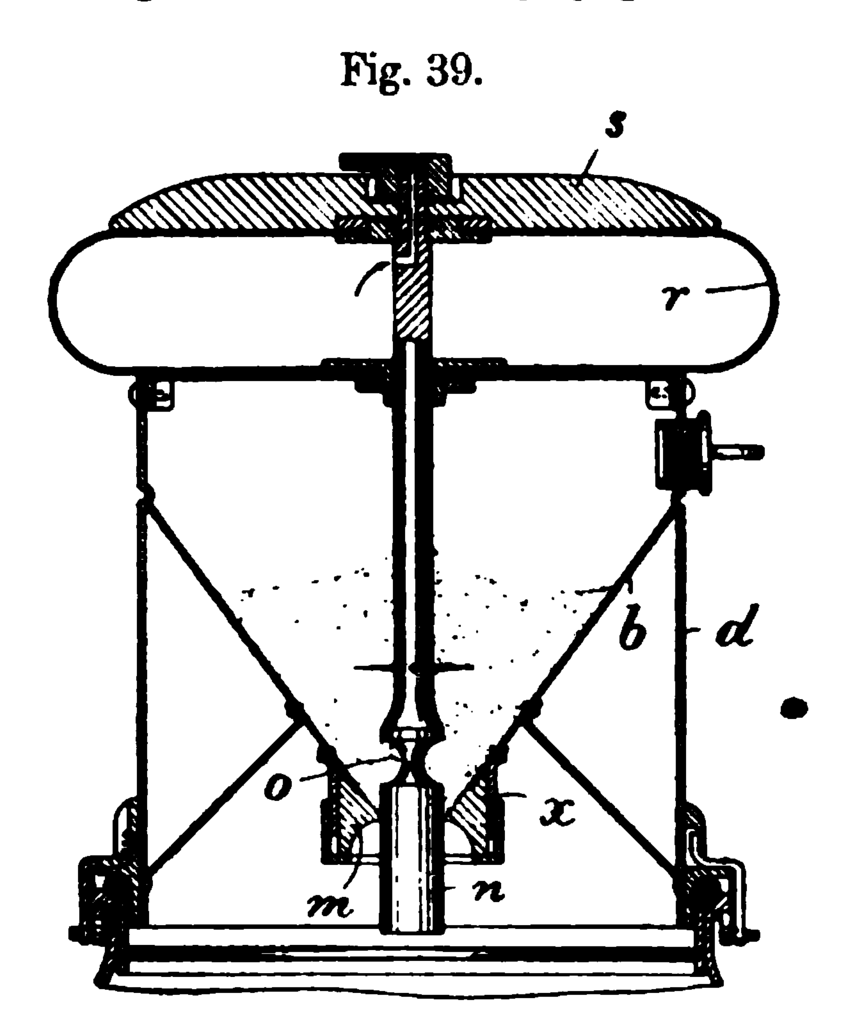
Carbidvertheiler für Acetylenentwickler von J. Pradon (D. R. P. Nr. 121 101) ist gekennzeichnet durch an einer sich drehenden senkrechten Welle angebrachte Flügel, welche sich auf einer Carbid durch einen Trichter zugeführt erhaltenden Platte so bewegen, dass das Carbid am ganzen Umfange der Platte gleichmässig in das Wasser eingestreut wird. Der Gaserzeuger besteht aus einem Wasserbehälter *a* (Fig. 38), über welchem sich ein Carbidbehälter *b* befindet. Dieser letztere endigt an seinem unteren Theile in einen kegeligen Trichter *c*, welcher eine genügend grosse Oeffnung besitzt, um das Carbid auf die feste runde Platte *d* einzubringen. Durch diese Platte geht eine Welle *f*, welche an ihrem oberen Theile kleine Flügel *e* trägt. Diese Welle geht durch eine Röhre *g*, welche am Boden des Behälters befestigt ist und unten ein Lager *h* für die Welle *f* trägt. Diese Röhre ist mit einer Flüssigkeit angefüllt oder mit irgend einem anderen Stoffe, welcher die Welle gegen die Verbindungsstücke abdichtet. Das untere Ende der Welle *f* ist mit einer entsprechenden Antriebsvorrichtung ausgestattet.

Wenn nun das Gefäss *a* mittels der Röhre *u* mit Wasser und das Gefäss *b* mit Carbid gefüllt wird, so wird in Folge einer entsprechenden Bewegung der Flügel *e* mittels der Welle *f* eine gewisse Menge Carbid am ganzen Umfange der Platte *d* gleichmässig in das Wasser geworfen und das sich entwickelnde Acetylen entweicht durch ein Rohr *s* in einen Gassammler.

Acetylenentwickler nach dem Einwurfsystem, bei welchem das Carbid in einer Anzahl an dem Deckel des Wasserbehälters befestigter, gegen das Innere des letzteren durch Klappböden abgeschlossener Behälter untergebracht ist, von C. W. Söderberg (D. R. P. Nr. 121 097) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Oeffnungsmechanismus der Klappböden völlig ausserhalb des Gasraumes des Entwicklers liegt.

Die Carbidzuführungsvorrichtung von C. W. Beck (D. R. P. Nr. 120 299) besteht aus einem im cylindrischen Theile *d* (Fig. 39) der Lampe angeordneten Kolben *n*, welcher an einem im oberen Theile der Lampe mit einem Gewichte *s* belasteten Balge *r* sitzt. Der untere Theil dieses mit einer Einschnürung *o* versehenen Kolbens *n* spielt gegen eine elastische, im unteren Theile *x* des Carbidtrichters *b* angebrachte Dichtung *m*, welche nach Art einer Stopfbüchsendichtung gegen den Kolben *n* hin mittels Ueberwurfsmutter so verstellbar ist, dass die Weite der Carbidauslassöffnung geregelt werden kann. Die Wirkungsweise dieser Carbidzuführungsvorrichtung ist folgende: Sinkt der Kolben *n*, bis die Einschnürung *o* die innere Kante der Dichtung *m* erreicht, so wird dem Carbide ein freier Durchgang geschaffen, das Carbid fällt dann in das Wasser hinab. In dem Maasse des Fortschreitens der Gasbildung bläht sich der Beutel *r* auf und verhindert entweder die weitere Abwärtsbewegung des Kolbens oder hebt ihn so lange, bis die Ausmündung des Trichters wieder geschlossen wird. Bei den Bewegungen, die der Kolben ausführt, wird der an dem Kolben sitzende Kalk stets von der Dichtung *m* abgestreift, so dass der Feuchtigkeit der Zutritt in den Carbidbehälter verwehrt wird. Ausserdem findet dadurch ein dichter Abschluss zwischen der Dichtung *m* und dem Kolben *k* statt, welcher auch den Wasserdämpfen den Eintritt verwehrt.

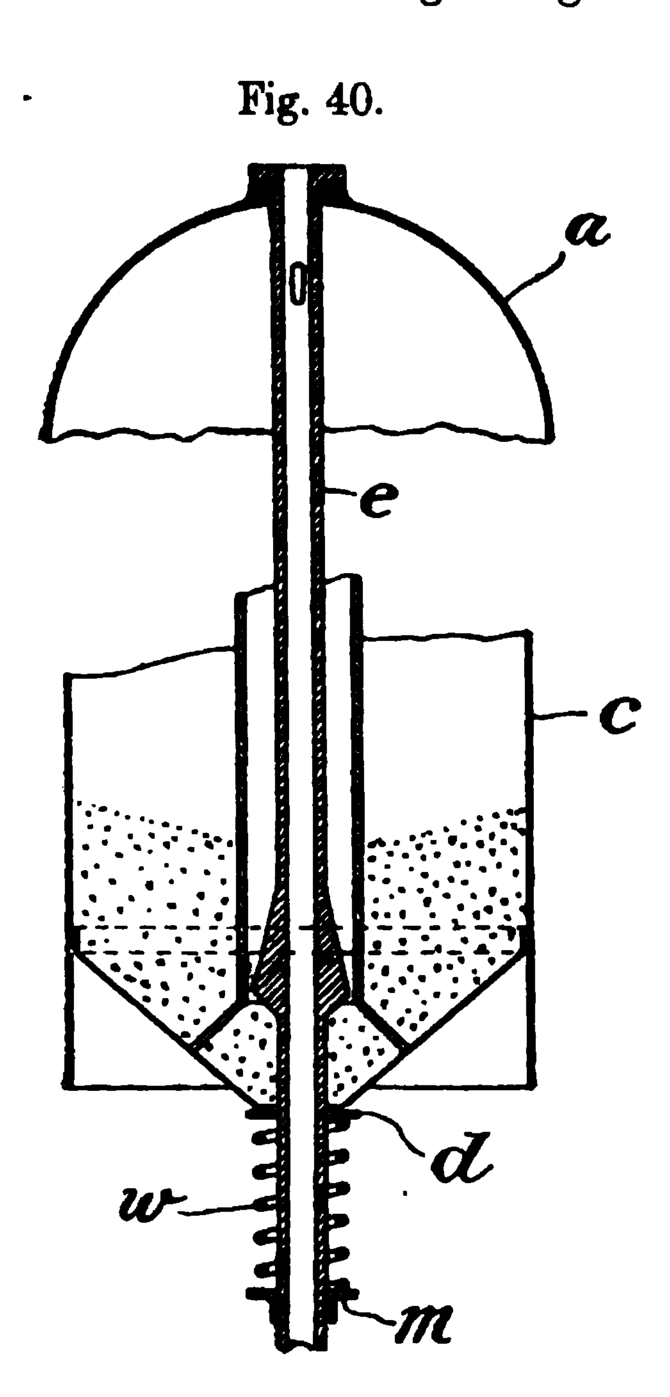
Fig. 39.



Carbidventil. Nach L. Partl (D. R. P. Nr. 124 133) geht die oben mit der Gasglocke *a* (Fig. 40) verbundene Regelungsstange *e* durch

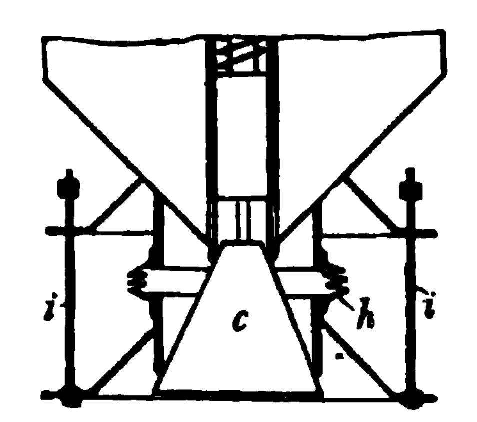
den Carbidbehälter *c* hindurch und trägt unten einen ringförmigen Ansatz oder Anschlag *m*, auf welchem eine Spiralfeder *w* ruht. Auf der Feder *w* ruht oben die ringförmige Ventilscheibe *d* lose auf, welche beim Aufsteigen der Glocke bez. der Regelungsstange die Ausflussöffnung des Carbidbehälters verschliesst. Die mittlere Bohrung der Ventilscheibe *d* ist weiter als der Regelungsstangendurchmesser, so dass sich die Ventilscheibe nach allen Richtungen frei einstellen kann. In Folge der freien Einstellbarkeit der Ventilscheibe kann ein Offenbleiben der Carbidausflussöffnung bei einseitigem Zwischenklemmen eines grösseren Carbidkörnchens nicht vorkommen.

Fig. 40.



Doppelventil für Acetylenentwickler. Nach O. Vogel

Fig. 41.



(D. R. P. Nr. 117 476) ist an dem bekannten Carbidventile ein zweiter Ventilring *h* (Fig. 41) angeordnet, welcher gasdicht, beweglich und auf dem Ventilkegel *c* gelagert ist. Durch verstellbare Führungsstifte *i* kann dieser Ring in seiner Bewegung begrenzt werden, so dass er dem Carbide eine grössere bez. kleinere Streufläche darbietet.

Selbstthätige Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler von J. Dupuy (D. R. P. Nr. 122 659) ist gekennzeichnet durch einen unten durch federnde Rollen geschlossenen Carbidbehälter, in welchem über Rollen gelegte Hakenketten sich bewegen, in Verbindung mit einem von der Gassammelglocke des Apparats bewegten Hebelmechanismus, derart angeordnet, dass, sobald die niedersinkende Glocke auf den Hebelmechanismus drückt, letzterer die Hakenketten antreibt, welche eine bestimmte Menge Carbid durch die sich öffnenden federnden Rollen aus dem Behälter dem Acetylenerzeuger zuführen, worauf die Rollen durch Federdruck wieder zusammengepresst werden, um den Verschluss des Behälters nach unten wieder herzustellen.

Carbidbeschickungsvorrichtung für Acetylenentwickler, bei welcher eine hydraulische Betriebskraft durch das

von der hinabsinkenden Gasglocke bewirkte Oeffnen eines Zuflusshahnes in geeigneten Augenblicken ausgelöst wird, von N. A. Adant (D. R. P. Nr. 123 541), ist gekennzeichnet durch ein von einem schnellumlaufenden hydraulischen Motor mittels eines Vorgeleges sehr langsam umgetriebenes Transportband, welches das Carbid in kleinen Mengen aus einem grösseren Vorrathe dem Wasser im Entwicklergefässe zuführt.

Die Auslösevorrichtung für Carbidkapseln von Ch. Saule (D. R. P. Nr. 123 656) besteht im Wesentlichen darin, dass an der Gasglocke des Acetylenentwicklers eine dreizinkige Gabel angeordnet ist, von deren Zinken die eine vor den anderen vorsteht und etwas kürzer als diese gehalten ist. Die Gabel ist an der Glocke so angeordnet, dass ihre beiden längeren Zinken zwischen die vorletzte und die letzte Kapsel in der Zuführungsrinne greifen, während bei weiterem Sinken der Glocke durch die vorstehende kürzere Zinke der Gabel ein Hebel ausgelöst wird, welcher der ersten Carbidkugel den Durchtritt gestattet und so eine Speisung des Entwicklers bewirkt. Nachdem die Kugel in den Entwickler gelangt ist, beginnt darin die Gasentwickelung, welche das Aufsteigen der Gasglocke veranlasst. Hierdurch fällt der durch die vordere Zinke ausgelöste Hebel zurück und nach weiterem Aufsteigen kommen auch die beiden hinteren Zinken der Gabel aus dem Bereiche der Carbidkapseln und es rollt die ganze Ladung um eine Kugel nach vorn. Sobald das Gas im Entwickler abnimmt, senkt sich die Glocke wieder und der oben beschriebene Vorgang wiederholt sich.

Vorrichtung zur selbstthätigen Entfernung verbrauchter kugelförmiger Carbidkapseln aus Acetylenentwicklern von Saule (D. R. P. Nr. 116 536) ist gekennzeichnet durch einen im Entwickler um eine wagrechte Achse schwingenden zweiarmigen Hebel, der durch den Anschlag eines von der Auf- und Abwärtsbewegung der Gassammelglocke bethätigten, durch einen Wasserverschluss geführten Carbidkapselkorbes umgelegt wird, so dass die auf dem Hebel liegende Carbidkapsel über den Drehpunkt des Hebels hinweg in den Korb fällt.

Acetylenentwickler mit Wasserverschlüssen am Gasaustrittsrohr, Gasableitungsrohr, Lüftungsrohr und Entwicklerdeckel von Mc Ginn (D. R. P. Nr. 123 011) ist dadurch gekennzeichnet, dass das zur Acetylenbildung verwendete Wasser, bevor es mit dem Carbid in Berührung kommt, gezwungen wird, sämmtliche Wasserverschlüsse zu bilden, zu dem Zwecke, die Gaserzeugung vor der ordnungsmässigen Bildung der Wasserverschlüsse, oder sobald einer derselben nicht in Ordnung sein sollte, anzuschliessen.

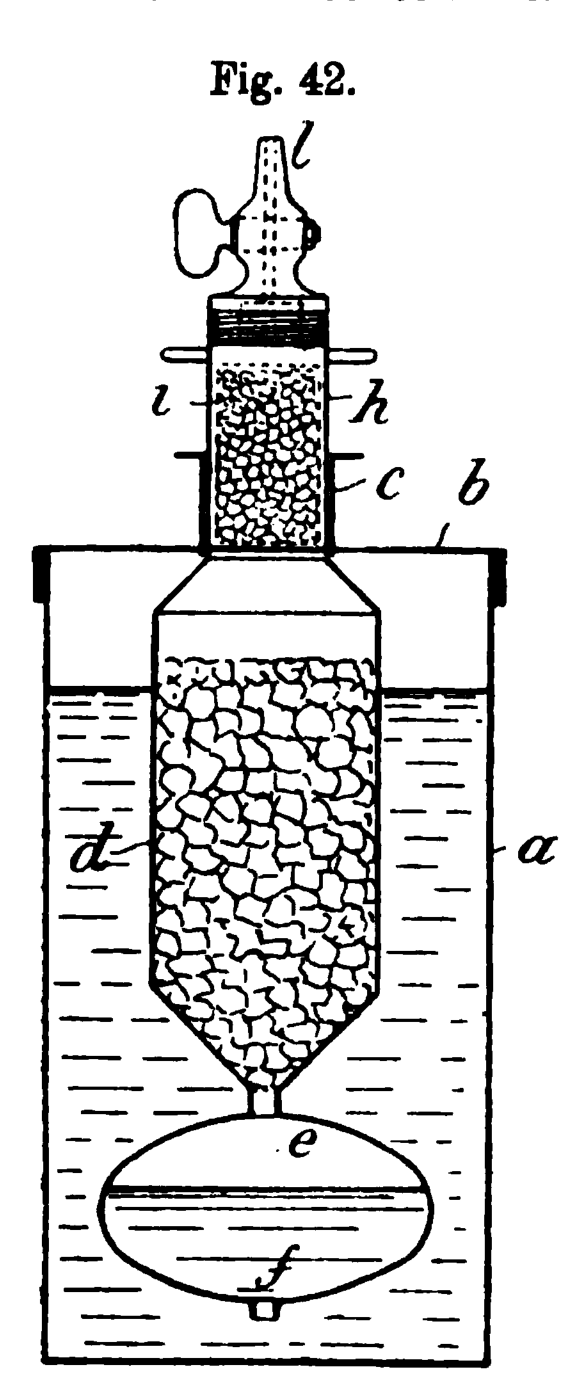
Acetylenentwickler mit Wasserverdrängung von J. Hendler (D. R. P. Nr. 123 596) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwecks Erhöhung eines leichten Zurückströmens des Wassers von der Entwickelungskammer nach dem Vorrathsbehälter zwischen beiden Räumen ein weites, über den Wasserspiegel im Vorrathsbehälter ragendes Rohr angeordnet ist, während das Wasser aus dem Vorraths-

behälter nach der Entwickelungskammer nur durch ein enges Rohr ausfliessen kann.

Acetylengaserzeuger von L. D. Railsback (D. R. P. Nr. 123 542) ist dadurch gekennzeichnet, dass bei geöffnetem, das Carbid enthaltendem Entwickler der Austritt des Wassers aus einem direct mit dem Entwickler verbundenen Wasserbehälter durch den Druck der atmosphärischen Luft verhindert wird, indem der beim Betrieb des Apparates oberhalb des Wasserspiegels mit der Aussenluft in Verbindung stehende Wasserbehälter geschlossen wird.

Acetylenentwickler nach dem Tauchsystem. Nach M. Rosenfeld (D. R. P. Nr. 116 904) ist der Wasserbehälter *a* (Fig. 42) durch einen Deckel *b* verschliessbar. Dieser Deckel trägt oben einen kurzen Rohrstutzen *c*, in welchem der Gasentwickler steckt. Dieser besteht aus dem Carbidbehälter *d*, welcher sich unten verengt und mit einer Glocke *e* verbunden ist. Die Glocke *e* trägt unten einen engen und kurzen Stutzen *f*. Der Carbidbehälter *d* verengt sich oben zu einer Röhre *h*, welche zur Aufnahme eines mit Calciumcarbid gefüllten Siebcylinders *i* dient. An dem oberen Ende der Röhre *h* wird der Brenner *l* festgeschraubt. — Beim Gebrauche wird der Brenner *l* abgeschraubt, der Siebcylinder *i* herausgenommen und das Gefäss *d* theilweise mit erbsengrossen Carbidstücken gefüllt, welche vorher mit Oel überzogen worden sind (auf 1 k Carbid 40 cc Oel). Hierauf wird der Cylinder *i* mit Carbid gefüllt, eingesetzt und der Brenner *l* aufgeschraubt. Man befestigt nun bei geschlossenem Brennerhahn den Deckel *b* nebst dem Carbidbehälter *d* an dem Wasserbehälter *a*, öffnet vorsichtig den Brennerhahn und entzündet die Flamme. Während des Betriebes befindet sich der Carbidbehälter *d* in der gezeichneten Stellung, es dringt daher Wasser durch die Oeffnung *f* und die Glocke *e* in den Behälter *d* und die Carbidzersetzung beginnt. Sobald sich Gas im Behälter *d* ansammelt, wird das Wasser zurückgedrängt, so dass es ausser Berührung mit dem Carbid gelangt. Ist die Glocke *e* mit Gas gefüllt, so erfolgt die Berührung zwischen Gas und Wasser nur auf einer sehr kleinen Fläche.

Fig. 42.



Derselbe (D. R. P. Nr. 116 905) empfiehlt bei diesem Apparate die Anordnung einer Absperrvorrichtung für den Wasserzufluss, bestehend aus einem an dem unteren Stutzen der Gassammlerglocke be-

festigten Schlauchstück, welches beim Senken des Carbidbehälters zwischen dem Stutzen und dem Boden des Wasserbehälters geklemmt wird und dadurch das Nachdringen von Wasser in die Glocke nach Aufhören des Gasdruckes verhindert.

Vorrichtung zur Dämpfung der Wasserbewegung bei Acetylenentwicklern nach dem Tauchsystem von L. Bleriot (D. R. P. Nr. 116 729) ist gekennzeichnet durch unterhalb des die Ladung tragenden Korbes angeordnete Scheiben mit versetzten Löchern, deren Gesammtdurchtrittsquerschnitt dem Querschnitt der in der Bodenscheibe des Korbes vorgesehenen Löcher entspricht, zum Zwecke, die senkrechten Bewegungen des Wassers zu dämpfen.

Acetylenentwickler mit Schwimmrost für das Carbid von H. Studtmund (D. R. P. Nr. 120 841) ist dadurch gekennzeichnet, dass um das aufrechtstehende Gasabführrohr frei beweglich je ein Schwimmkörper, ein Carbidtrog und ein Gasauffänger in solcher Weise kraftschlüssig angeordnet sind, dass der mit einem Luftablasshahne versehene Hals des Gasauffängers die Stelle des Uebertritts des gebildeten Acetylens in das Abführrohr bildet. — Derselbe beschreibt die Zusammenstellung mehrerer Entwickelungselemente in einem gemeinschaftlichen Wasserbehälter, der mit Hebeln versehen ist, welche die Gasauffänger zu umgreifen und niederzudrücken gestatten, um jedes Element der Batterie nach Bedarf in Betriebsstellung, d. h. unter Wasser bringen zu können.

Acetylenapparat von Schwass & Cp. (D. R. P. Nr. 116 556) besteht aus einem mit Wasser füllbaren Entwickler und darin befindlichen, mit Deckeln verschlossenen, allseitig vom Wasser umgebenen Carbidbehältern, die durch das Gewicht von aussen in die Deckel zugeführten Wassers geöffnet werden.

Fig. 43.

Tropfhahn für Acetylenentwickler von H. F. Nicolai (D. R. P. Nr. 121 911). Von einem oberen Behälter *b* (Fig. 43) aus, der unten trichterförmig zugeht, tropft aus einer besonderen Vorrichtung das Wasser herunter und geht durch das Rohr *a* und den Hahn zu dem Carbidraume *k*, welcher sich an dem anderen Ende an das Rohr *a* anschliesst. Bevor der Apparat in Betrieb gesetzt wird, kann es vorkommen, dass sich aus irgend einem Grunde in dem Trichter *b* Wasser angesammelt hat, und wenn *b* durch das Rohr *a* mit dem Carbidraume *k* unmittelbar in Verbindung stände, ohne dass die Möglichkeit vorhanden wäre, den Wasserraum *b* auch mit dem Aussenraume in Verbindung zu bringen, könnte im Anfang eine so starke Gasentwickelung vor sich gehen, dass die Sicherheit des Apparates gefährdet

würde. Ebenso muss beim Auswechseln der Carbidpatrone dafür gesorgt werden, dass auf die neue Patrone nicht zu viel Wasser einwirkt. Man stellt zu diesem Zwecke vor Inbetriebsetzung des Apparates den Hahn so, dass der obere Theil des Rohres *a* mit der Hahnbohrung *l* in Verbindung steht und folglich das untere Ende von *c* durch den Kanal *m* nach dem Aussenraume führt; das andere Ende von *c* geht dann als todter Strang bis zur Innenfläche des Hahngehäuses. Ist nun das überflüssige Wasser nach aussen abgelaufen, so dreht man den Hahn so, dass der Kanal *c* die Verbindung zwischen dem oberen und unteren Theile des Rohres *a* herstellt.

Patrone für Acetylenlampen, bei welcher die Wasserzufuhr durch eine mit porösen Stoffen abgeschlossene Oeffnung in der Bodenwandung erfolgt, von T. H. Lewis und W. D. Cairney (D. R. P. Nr. 116 317) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Carbid in aus porösem Material gebildeten, von der unteren porösen Schicht durch eine Metallscheibe abgeschlossenen Taschen untergebracht wird und mit der unteren porösen Schicht nur durch kleinere, durch Schlitze in der Trennungsscheibe hindurchgehende Streifen in Verbindung steht, zum Zweck, bei freier Ausdehnung des Carbids eine vollkommen regelmässige Gasentwickelung zu erzielen.

Abmessen bestimmter Quantitäten Wassers bei Acetylengasentwicklern nach dem Ueberschwemmungssystem. Nach P. O. Petterson (D. R. P. Nr. 118473) besitzt das Wasser-Messgefäss oben und unten je einen Hahn. Die Bohrungen dieser Hähne sind so eingerichtet, dass der eine geschlossen ist, wenn der andere offen ist. Die Küken dieser Hähne sind durch ein Hebelgestänge mit einander verbunden, so dass die sinkende Glocke mittels eines Anschlages das Gestänge anheben kann, wobei sich das Messgefäss füllt. In Folge der dabei von dem Gestänge ausgeführten Kreisbewegung kommt dieses aus dem Bereiche des Anschlages und sinkt wieder von selbst herab. Dadurch öffnet sich der untere Hahn, und das Messgefäss entleert seinen Inhalt in den Carbidraum.

Vorrichtung zum Umschalten des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern. Nach P. O. Petterson (D. R. P. Nr. 122 748) wurde bei den bisher bekannten Acetylenerzeugern entweder ein einziger grösserer Entwickler verwendet, welcher eine grössere Carbidmenge, gewöhnlich in kleinere Mengen für allmählichen Verbrauch getheilt, enthielt oder es wurden mehrere kleinere Entwickler verwendet, von denen jeder eine kleinere Carbidmenge enthielt. Das zuerst erwähnte Verfahren ist das vortheilhafteste, doch darf der Behälter des Entwicklers nicht zu gross sein, weil sonst im Anfange der Entwickelung viel Luft entweicht, so dass ein Gemisch aus Luft und Gas entsteht, welches sehr explosiv ist. Bei kleineren Anlagen ist es deshalb erwünscht, mehrere kleinere Entwickler benutzen zu können, von denen jeder mehrere Carbidmengen zum allmählichen Verbrauch enthält, so dass der beabsichtigte Zweck, eine neue Beschickung nur verhältniss-

mässig selten vornehmen zu müssen, erreicht wird. Um die Vortheile einer solchen Anordnung auszunutzen, ist es nothwendig, dass sowohl die Ueberschwemmung der einzelnen Carbidmengen in demselben Entwickler wie auch das Ueberführen der Ueberschwemmung von dem einen Entwickler zum andern, wenn alle Portionen des ersten Entwicklers verbraucht sind, selbstthätig erfolgt. Vorliegende Anordnung besteht nun aus einer drehbaren Scheibe, die am Umkreise mit Zahngruppen mit in diese eingreifenden Sperrhaken versehen ist. Die Scheibe führt die Leitungsröhre, durch welche die Ueberschwemmung stattfindet, derart, dass sie von dem einen Entwickler zu dem anderen gelangt. Die Haken werden von dem Mechanismus bethätigt, welcher das Füllen und Entleeren des zum Bewirken der Ueberschwemmung dienenden Messgefässes hervorbringt. So lange die Zahngruppe, deren Zähne den Portionen des Entwicklers entsprechen, an dem Haken noch nicht vorbeigekommen ist, erfolgt der Wasserzulauf zu einem und demselben Entwickler so viel mal, als Zähne vorhanden sind. Wenn aber die ganze Zahngruppe an den Haken vorbeigegangen ist, wird die Scheibe, die von einem Gewichte, einer Feder oder dgl. betrieben wird, um einen grösseren Winkel gedreht und die Ueberschwemmung wird zum nächsten Entwickler geleitet.

Um den Wasserzufluss bei Acetylenentwicklern nach dem Tropfsystem leicht beobachten zu können, ist nach H. Böhme (D. R. P. Nr. 118 327) das Zuflussrohr auf ein Stück unterbrochen und die Ummantelung dieses Rohres an derselben Stelle mit durchsichtigen Scheiben versehen.

Vorrichtung zur Regelung des Wasserzuflusses für Acetylenentwickler von E. Ebert (D. R. P. Nr. 119 109) besteht in einem an der Sammelglocke angebrachten, mit Wasser gefüllten Zwischengefässe, in welches das vom verschlossenen Wasservorrathsbehälter kommende Ablaufrohr beim Steigen der Glocke eintaucht, wodurch der Wasserzufluss aufhört.

Acetylenapparat von J. Ponces (D. R. P. Nr. 118 803) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gassammelglocke von an besonderen Ringen geeignet befestigten Doppelführungen, die in gleicher Zahl wie Gaserzeuger vorhanden sind, umgeben ist und mittels einer an ihr befestigten Stange, die mit einer Rolle versehen sein kann, zwischen diesen Führungen während des durch die Gaszu- oder -abnahme bewirkten Auf- und Niedersteigens eine Drehbewegung macht, wodurch bei einer jedesmaligen Drehung um eine Doppelführung ein neuer Erzeuger beeinflusst wird und die Gaserzeuger nach einander in Thätigkeit gesetzt werden. Der Acetylenapparat ist dadurch gekennzeichnet, dass die die Glocke umgebenden Doppelführungen aus je einer oberen und einer unteren Führung bestehen, wovon die oberen zweckmässiger Weise dreieckartig ausgebildet sind und die zwei Längsarme des Dreiecks an ihren unteren Enden drehbare, freischwingende Glieder tragen, während die unteren Führungen eine trapezartige Form haben, wobei die drehbaren, an den oberen Führungen befindlichen freischwingenden Glieder so angeordnet

sind, dass sie bei der Aufwärtsbewegung der Glocke der an ihr befestigten Stange mit Rolle den Rückweg versperren, wodurch die Glocke gezwungen wird, eine Drehbewegung zu machen.

Entschlammungsvorrichtung für Acetylenentwickler von F. Matthews (D. R. P. Nr. 117 827). Bei dieser Vorrichtung sind die Hähne des Luftzuleitungsrohres und des Entschlammungsrohres in der Weise zwangläufig an einander gebunden, dass der Schlüssel des Luftrohrhahnes, wenn dieser Hahn geschlossen ist, in einen Ausschnitt des Handrades des Schlammhahnes eingreift. Es kann daher der Schlammhahn nur bei gleichzeitigem Oeffnen des Lufthahnes geöffnet werden, so dass die beim Entfernen des Schlammwassers eingeleitete Luftverdünnung sofort durch die in das Luftrohr einströmende Luft beseitigt wird.

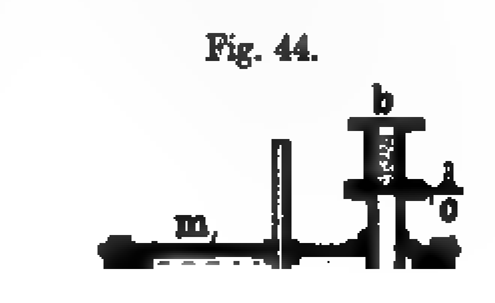
Entschlammungsvorrichtung für Acetylenentwickler mit mehreren nach einander zu entleerenden Carbidbehältern von G. Forini und G. Heller (D. R. P. Nr. 122 279) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Schlammablassventil vor jeder Beschickung des Entwicklers mit Carbid durch eine von der Gasglocke gesteuerte Schwebevorrichtung mit Hilfe selbstthätig entleerbarer Wassergegengewichte geöffnet und wieder geschlossen wird.

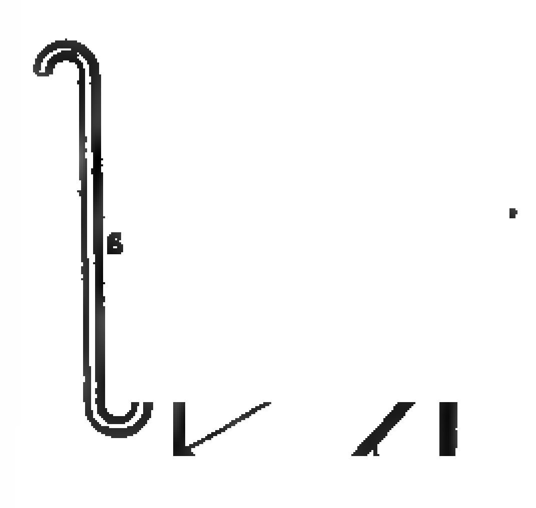
Membran-Sicherheits-Ventil für Carbidbehälter von Keller & Knappich (D. R. P. Nr. 119 504) ist gekennzeichnet durch eine die Austrittsöffnungen des Behälters derart abdeckende Membran, dass diese durch eingedrehte Sieken (Wulste) direct auf einer zwischengelegten elastischen Platte bei Minderdruck abdichtet, bei Ueberdruck jedoch sich abhebt und diesen durch die innerhalb der Sieken befindlichen Austrittsöffnungen entweichen lässt.

Vorrichtung zur Kühlung und Reinigung des Acetylens im Entwickler von E. W. Büchner (D. R. P. Nr. 120 422) ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem mit Wasser gefüllten Raum des Entwicklers, in welchem das Gas aufsteigen muss, wagrechte Siebe oder schräg liegende Platten derart über einander angeordnet sind, dass das Gas bei seinem Aufstieg gehemmt und somit gezwungen wird, lange Zeit mit dem Wasser in Berührung zu bleiben. — Der Acetylenentwickler besteht aus einem rechteckigen Kasten *k* (Fig. 44), der oben durch einen Deckel *m* abgeschlossen ist. Der Boden *o* des Kastens ist schräg angeordnet und endigt in einer Mulde *n*. Durch den Deckel *m* tritt an einer Stelle des Kastens *k* ein Rohr *t* ein, das durch einen Schieber *c* in zwei Theile getrennt ist. In den oberen Raum *a*, welcher durch einen Deckel *b* verschlossen werden kann, werden die Carbidpatronen eingesetzt, die nach Wegziehen des Schiebers *c* durch den unteren Theil des Rohres *t* in das im Kasten *k* befindliche Wasser hineinfallen können, wo sich alsdann das Acetylengas entwickelt. In dem mit Wasser gefüllten Kasten *k* sind eine Anzahl horizontaler Siebe *y* bez. schräg verlaufende Platten *x* über einander angeordnet, welche den Aufstieg des sich im unteren Theile des Kastens *k* entwickelnden Acetylengases hemmen und

dasselbe zwingen, lange Zeit mit dem Wasser in Berührung zu bleiben. Hierdurch wird eine gründliche Abkühlung und theilweise Reinigung des Gases erzielt. Im oberen Theil des Kastens *k* ist eine Brause *w* angeordnet, durch welche beständig ein Sprühregen zugeführt wird, der die Abkühlung des Acetylengases vollendet. Diese Brause *w* kann nach vollständiger Entleerung des Kastens *k* dazu verwendet werden, das Sieb *y* oder die Platten *z* zu reinigen. Das in dem Kasten *k* befindliche Wasser tritt durch ein Siphonrohr *s* aus dem Kasten aus, während das sich im oberen Theil des Kastens ansammelnde abgekühlte Acetylengas durch ein Rohr *d* den Acetylenentwickler verlässt und zu einem Reinigungsapparat geht, wo es vollständig gereinigt wird. — Soll Acetylengas entwickelt werden, so zieht man den Schieber *c* um einen gewissen Betrag aus dem Rohr *t* heraus, in Folge dessen eine Carbidpatrone in das im Kasten *k* befindliche Wasser hineinfällt. Der Schieber *c* wird alsdann sofort zurückgeschoben, um ein Entweichen von Gas zu verhindern, das Carbid gelangt über den schrägen Boden *o* zur Mulde *n* und erzeugt auf diesem Wege durch die Berührung mit dem Wasser Acetylengas.

Fig. 44.





Das entwickelte Acetylen steigt durch das Wasser im Kasten *k* aufwärts und muss hierbei die Siebe *y* bez. im Zickzack die schrägen Platten *z* passiren, in Folge dessen es sehr lange mit dem Wasser in Berührung bleibt und vollständig abgekühlt wird. Die Abkühlung des Gases wird alsdann im oberen Theile des Kastens *k* durch die Brause *w* vollendet.

Reinigung von Acetylen. Nach J. Pfeifer (D. R. P. Nr. 117 309) werden dem Chlorkalk (J. 1897, 123) neutrale oder alkalische Bleiverbindungen hinzugefügt, die den Sulfidschwefel energisch festhalten. Indem hierbei die Chlorkalkbleimischung eine grössere Menge eines freien Alkalis oder eines neutralen Bleisalzes enthält, bleibt auch das Chlor fester gebunden, und zwar entweder durch das freie Alkali oder dadurch, dass die Bleisalze zunächst von dem Chlor, der sich in losester Bindung vorfindet, zu Superoxyden oxydirt werden, wie dies die braune Farbe des Präparates zeigt. Daher führt der Gasstrom aus einem derartigen Reinigungsgemisch nur geringe Chlormengen fort. Ausserdem verwendet das vorliegende Verfahren Bindemittel, um eine stückförmige Reinigungsmasse zu gewinnen, welche dem Gase durch die ganze Masse Durchgang gewährt. — Die genannte Chlorkalkbleiverbin-

dung wird dargestellt, indem man ein lösliches Bleisalz allein oder mit überschüssigem Aetznatron oder Aetzkalk versetzt verwendet, mit Chlorkalk zu einem steifen Brei anrührt und dann ein geeignetes Bindemittel hinzufügt; als solches kann man unter Anderem Sand, Ziegelstaub, Gyps, Wasserglas oder Faserstoffe verwenden. Je nach der Eigenschaft des verwendeten Bindemittels trocknet die Masse in kürzerer oder längerer Zeit und kann sodann in geeigneter Korngrösse zur Verwendung kommen. Die erwähnten Chemikalien können aber auch als Lösungen verwendet werden, die in stückförmige durchlässige Körper, Bimsstein, Ziegelbrocken aufgesaugt und dann getrocknet werden.

Zur Reinigung von Acetylen wird nach J. Paul (D. R. P. Nr. 121 443) das zu reinigende Acetylen über künstlichen Braunstein oder durch Flüssigkeiten, welche solchen in mehr oder weniger fein vertheilter Form (z. B. Weldon-Schlamm) enthalten, geleitet. Dabei werden die Verunreinigungen (angeblich) vollständig zurückgehalten, ohne dass das Acetylen selbst angegriffen oder mit neuen Verunreinigungen, die vorher nicht darin enthalten waren, beladen wird. Das Verfahren soll ferner den Vortheil haben, dass die Apparate nicht angegriffen oder zerstört werden. Endlich lässt sich das genannte Reinigungsmittel, wenn es durch längeren Gebrauch seine reinigende Kraft theilweise oder ganz verloren hat, sehr leicht (schon durch einfaches Ueberleiten oder Durchleiten von Luft) regeneriren, so dass es oftmals benutzt werden kann.

Reinigen von Acetylen von Frankolin (D. R. P. Nr. 121 212). In Pat. 99 490 (J. 1898, 81) ist ein Reinigungsverfahren für Acetylen beschrieben, welches darin besteht, dass Acetylen mit sauren Metallsalzlösungen behandelt wird. Es hat sich für bestimmte Fälle als wünschenswerth herausgestellt, statt der Lösungen oder der durch Mischung derselben mit aufsaugenden Körpern entstandenen Masse auch solche feste Massen zur Verwendung zu bringen, welche das reinigende Mittel in der gleich feinen Vertheilung enthalten wie die Lösungen. Für diesen Zweck haben sich als besonders geeignet Mischungen der dort genannten Salze mit festen Säuren, festen sauren Salzen bez. mit Säuren und neutralen indifferenten Salzen erwiesen. Die Mischungen können sowohl durch gemeinsames feines Vermahlen hergestellt sein, wie auch durch Zusammenschmelzen der in Frage kommenden Salze. So soll z. B. eine Mischung von saurem Natriumsulfat und Eisensulfat, welche man durch Zusammenschmelzen leicht erhalten kann, für den Zweck sehr geeignet sein. Man kann auch in solchen Fällen, wo das Reinigungsmittel das Schmelzen nicht verträgt, wie z. B. bei Nitraten, als Vertheilungsmittel solche Salze verwenden, welche in ihrem Krystallwasser schmelzen und in diesem geschmolzenen Zustande das Reinigungssalz aufnehmen. Als Beispiel hierfür wird eine Mischung von in Krystallwasser geschmolzenem Natriumsulfat genannt, welchem Kupfernitrat und eine Säure, z. B. Schwefelsäure, zugefügt wird. Auch Chromsäure, Oxalsäure und andere feste Säuren können als Vertheilungssubstanz und gleichzeitig als Säure für das Reinigungsverfahren im Gemisch mit den in Pat. 99 490 ge-

nannten Stoffen verwendet werden. Die so hergestellten Massen können als solche in gemahlenem Zustande zu Reinigungszwecken, z. B. auf Hürden ausgebreitet, benutzt werden; sie können auch im geschmolzenen Zustande oder in feiner Vermahlung mit Sägespänen, Infusorienerde oder sonstigem lockeren Material vermischt und in diesem Zustande verwendet werden.

Sammelbehälter für Acetylengas von E. Seiffert (D. R. P. Nr. 112 372) besteht aus einer Anzahl mit gemeinsamen Gas- und Wasserzuleitungen und Gasableitungen versehener explosionssicherer Kammern, in denen das Gas unter den Druck einer Wassersäule gesetzt werden kann.

Frostsichere Acetylenanlage. P. Gebel (D. R. P. Nr. 121 102) empfiehlt ohne künstliche Wärme gegen Einfrieren geschützte Acetylengasanlage, gekennzeichnet durch einen Tiefbrunnen oder sonstigen Tiefraum und einen über demselben angeordneten kellerartigen Raum, von welchem aus die Erdwärme einerseits in den als Wärmespeicher dienenden Hohlraum des Gassammlers, sowie in den zwischen Bassin und wärmegeschützter Bekleidung gebildeten Raum, und andererseits in eine die Gasapparate schützende kastenartige Umkleidung gelangt.

Darstellung eines Acetylen-Wasserstoff-Gemisches. Nach E. Soxhlet, F. van den Berghe und Gebr. Borremans (D. R. P. Nr. 105 327) wird Calciumcarbid im Gemisch mit Natriumcarbonat und Zink mit Wasser zusammengebracht. Der Procentsatz der beiden Zuthaten wechselt je nach Umständen, überschreitet jedoch nicht 5 Proc. Aus dem Calciumcarbid bilden sich Acetylen und Calciumhydroxyd; dieses setzt sich zum Theil mit dem Natriumcarbonat zu Calciumcarbonat um unter Bildung von Natriumhydroxyd. Letzteres sowie der verbliebene Theil des Calciumhydroxyds verbinden sich mit dem Zink unter Entwickelung von Wasserstoff, welcher sich mit dem gleichzeitig erzeugten Acetylen vermischt.

Herstellung eines die Brenner nicht verrussenden Acetylenmischgases. Nach J. Pintsch (D. R. P. Nr. 121 289) ist, seitdem man Acetylen im grossen Maassstabe zu verhältnissmässig billigem Preise herzustellen im Stande ist, dieses sehr leuchtkräftige Gas auch für die Beleuchtung von Fahrzeugen u. s. w. benutzt worden. Es stellte sich jedoch ein Hinderniss diesem Beleuchtungsmittel insofern entgegen, als das Gas in reinem Zustande ohne Luft und bei höherem Druck sehr leicht und heftig explodirt, wobei es in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Kohlenstoff, zerfällt, und man suchte diesem Uebelstande dadurch entgegen zu wirken, dass man das Acetylen mit anderen Gasen mischte, wodurch diese Explosionsgefahr vollständig aufgehoben wurde. Ein derartiges Gemisch nun von Oelgas oder auch anderen Gasen, z. B. Steinkohlengas mit Acetylen, in den verschiedensten Mischungsverhältnissen ist seit Jahren für die Beleuchtung von Eisenbahnfahrzeugen, für Leuchtbojen u. s. w. angewendet worden und hat sich mehr oder minder gut bewährt. Jedoch hat sich hier und da der Uebelstand bemerkbar

gemacht, dass bei Anwendung von solchem Mischgas, bestehend aus Oelgas oder Steinkohlengas mit Acetylen, sehr leicht ein schädlicher Kohlenstoffansatz bez. hierdurch bedingtes Verrussen und schliesslich ein Verstopfen der Brenner eintritt, ein Uebelstand, der hier und da geradezu zu einer Calamität geworden ist und der im Stande wäre, die ganze Verbesserung in der Beleuchtung in Frage zu stellen, weil die Sicherheit und Dauerhaftigkeit der Beleuchtung mit diesem Mischgase bedeutend beeinträchtigt wurde. Es wurde nun die Erfahrung gemacht, dass, um ein Mischgas von guter Leuchtkraft zu erhalten, es weniger auf die lichtgebenden Bestandtheile, welche in dem dem Acetylen zugemischten Gase enthalten sind, als vielmehr auf den Heizwerth dieser zugemischten Gase auf eine Volumeneinheit bezogen ankommt, so dass beispielsweise 1 cbm Gas, welcher 8 bis 10 000 w Heizwerth besitzt, sich weit besser mit Acetylen carburiren lässt, als wie ein heizschwaches Gas, beispielsweise Wasserstoff, Wassergas oder Kohlenoxydgas mit etwa 2500 w Heizwerth. Der Leuchtwerth des Acetylens kommt aber bei den heizkräftigen Gasen fast im gleichen Maasse zur Geltung, ganz gleichgültig, ob die beigemischten Gase selber mehr oder weniger stark leuchten. — Es wurde ferner die Erfahrung gemacht, dass gerade die in den beigemischten Gasen enthaltenen Bestandtheile, welche sich darin in Dampfform als Benzol, Xylol u. s. w. befinden, in erster Linie die Veranlassung dazu geben, dass ein Gemisch von Acetylen und anderem Gase russt und die Brenner, welche für ein solches Mischgas verwendet werden, leicht verstopfen. — Es ist nun bekannt [1], dass man derartige Dämpfe aus Gasen durch geeignete Flüssigkeiten (Oele) herauszuwaschen im Stande ist, und dieses Verfahren wird vielfach benutzt, um die hierbei condensirten Dämpfe in flüssiger Form anderweitig nutzbringend verwenden zu können. Durch die Entfernung dieser Dämpfe aus dem Gase wird zwar auch der Heizwerth ein wenig heruntergesetzt, jedoch ist dies verhältnissmässig sehr gering im Vergleich zum Leuchtwerth. Ein Oelgas von bestimmter Zusammensetzung hat beispielsweise bei einem Verbrauch von 27,5 *l* in der Stunde eine Leuchtkraft von 8 HK, und wenn dasselbe Gas in einem gewöhnlichen Wäscher mit einer bestimmten Oelsorte gewaschen wurde, nur noch 3,6 HK bei gleichem Verbrauch. Nachdem das Gas im ungewaschenen Zustande mit 25 Proc. Acetylen gemischt wurde, stieg die Leuchtkraft auf 15 HK, und das ölgewaschene Gas mit 25 Proc. Acetylen hat eine Leuchtkraft von 12,5 HK, beides bei 27,5 *l* Verbrauch die Stunde. Im ersteren Falle war die Lichtzunahme die 1,9fache, im zweiten Falle mit dem gewaschenen Gase die 3,5fache. Ein Verlust tritt durch diese Herausnahme der leuchtenden Bestandtheile aus dem beizumischenden Gase insofern nicht ein, als dieselben mit dem Oel, wodurch dieselben herausgewaschen werden, wieder vergast und in beständiges Gas umgesetzt werden. Der Bestand an den genannten Dämpfen richtet sich natürlich nach der Art der Vergasung, und da diese

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 159.

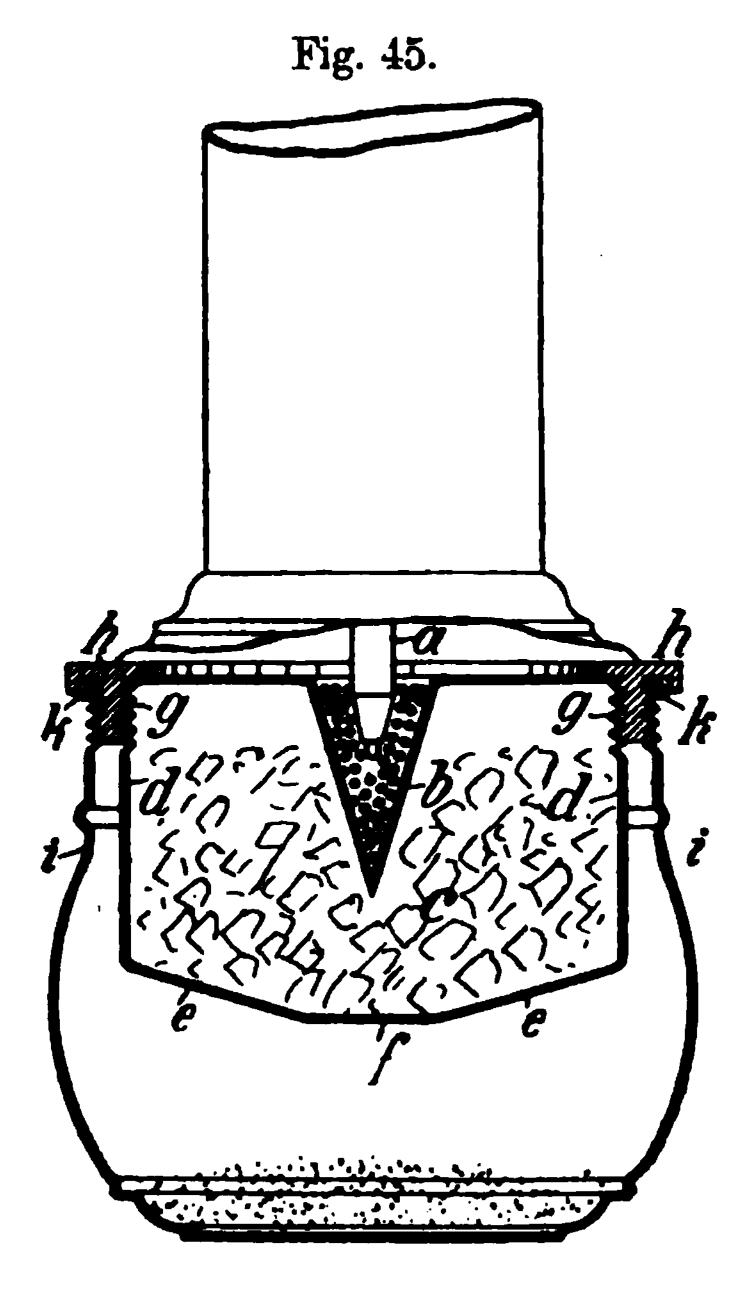
stets verschieden ist, auch die zur Verwendung gelangenden Oele von Einfluss auf den Bestandtheil an Dämpfen im Gase sind, so trägt die Entfernung der Dämpfe dazu bei, die Herstellung des Acetylenmischgases in Bezug auf die Beschaffenheit gleichmässiger zu gestalten. Es ist also für die Beleuchtung erheblich besser brauchbar als ein anderes Gas, welches diese Dämpfe noch enthält. Der Zweck des Verfahrens besteht nun darin, das Gas, welches mit Acetylen zur Beleuchtung Verwendung finden soll, vorher ganz oder theilweise von Benzoldämpfen u. s. w. zu befreien, um ein dauernd sicher brennendes russfreies Acetylenmischgas herstellen zu können.

Das Verfahren, die Verwendung des Acetylens wohlfeiler und ausgiebiger zu machen von A. Heil (D. R. P. Nr. 120307) besteht darin, dass man das Acetylen unter Ausschluss von Luft über leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Petroläther, Gasolin u. dgl., leitet. Hierdurch wird das Acetylen, ohne dass seine Explosionsfähigkeit erhöht und ohne dass es mit inerten Gasen belastet wird, verdünnt und dadurch für viele Zwecke, für welche es bisher nicht verwendet werden konnte, geeignet gemacht. — Es ist bekannt, das Acetylen zum Zwecke seiner Verdünnung mit anderen Gasen, so z. B. Kohlensäure, Stickstoff u. dgl., zu vermengen, allein bei diesen Verfahren erhält das Acetylen Bestandtheile, welche für Heiz- und Leuchtzwecke gar nicht in Betracht kommen und andererseits nicht nur die Leuchtkraft des Gases ungünstig beeinflussen, sondern auch die Verbrennungserzeugnisse ganz erheblich vermehren und dadurch die Luft in geschlossenen Räumen wesentlich mehr verschlechtern als das reine Acetylengas. Man hat auch bereits versucht, das Acetylen durch brennbare Gase zu verdünnen. Wenn man aber hierzu Leuchtgas nahm, so war hierfür stets die Anwesenheit einer Gasanstalt Bedingung. Nahm man dagegen carburirte Luft, so war ebenfalls eine Gasbereitungsanlage für das nothwendige Luftgas mit Motor- oder Gewichtebetrieb erforderlich, und ausserdem erhöhte die Gegenwart der Luft die Explosionsfähigkeit des Acetylens. Auch hat man es versucht, Acetylen durch Alkoholdämpfe zu verdünnen. Die Alkohole sind aber durch Acetylen so wenig vergasbar, dass auf kaltem Wege eine nennenswerthe Verdünnung und Veränderung des Acetylens damit nicht erzielt werden kann. — Bei dem vorliegenden Verfahren ist das Verdünnungsmittel selbst ein Licht und Hitze gebendes Gas, die Verdünnung bedarf keiner grossen besonderen Anlage und die Gegenwart von Luft im Gas ist vollständig ausgeschlossen. Man leitet das fertig gebildete und in üblicher Weise gereinigte Acetylen durch ein mit dem Kohlenwasserstoff gefülltes Gefäss, so dass das Gas unten eintritt und in Blasen in die Höhe steigt. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man poröse Stoffe mit dem Kohlenwasserstoff tränkt und das Gas alsdann durch diese streichen lässt. Das Gas nimmt die Dämpfe auf, vereinigt sich damit, und das Gemisch gelangt alsdann zur Verwendungsstelle. Die dem Acetylen beigemischten Kohlenwasserstoffdämpfe ermöglichen namentlich die Verwendung des

Acetylens für die Herstellung von Glühlicht. Bisher hat man es nämlich nicht fertig gebracht, mit Acetylen eine zufriedenstellende und gleichmässige Glühlichtbeleuchtung herzustellen. Das Acetylen verunreinigte sehr schnell den Glühstrumpf, so dass dieser nach kurzer Zeit unbrauchbar wurde. Ausserdem schlug das Acetylen in dem Glühstrumpfbrenner mit grosser Vorliebe zurück und verursachte dadurch die bekannten Störungen im Glühlichtbetrieb. Das in der beschriebenen Weise mit Kohlenwasserstoffdämpfen versetzte Acetylen erhitzt (angeblich) den Glühstrumpf russfrei und zeigt keine Neigung zum Zurückschlagen. Da man also dieses Gasgemisch für Glühlicht benutzen kann, so stellt sich die Beleuchtung sehr billig, und zwar um mehr als die Hälfte der bisherigen Acetylenbeleuchtungsarten unter sonst gleichen Bedingungen. Die Explosionsneigung des Acetylens wird durch die Kohlenwasserstoffdämpfe wesentlich herabgesetzt.

Acetylenlaterne mit abnehmbarem Behälter für die angesammelten Rückstände von O. Mündner (D. R. P. Nr. 121 098) ist dadurch gekennzeichnet, dass der siebartig durchlöcherte Carbidbehälter und der denselben umschliessende Rückstandsbehälter unabhängig von den übrigen Theilen der Laterne an einem gemeinsamen Montirringe derart abnehmbar hängen, dass der innere Carbidbehälter von dem Rückstandsbehälter auch an den Seitenwandungen umhüllt ist, um Raum zu ersparen und die Reinigung und Controle des Carbidvorraths ohne Verstellung oder Abnahme anderer Theile vornehmen zu können. — Bei der in Fig. 45 dargestellten Ausführungsform tropft das Wasser aus der Düse *a* auf das in dem Behälter *d* befindliche Carbid *c* nieder, zweckmässig unter Einschaltung eines siebartig durchlöcherten Trichters *b*. Der Behälter *d*, der in seinem unteren Theile *e* siebartig durchlöchert ist, wird mittels des Gewindes *g* an dem Ringe *h* befestigt. Dieser Ring *h* trägt unabhängig von der Anordnung des den Vorrath enthaltenden Behälters *d* mittels Gewindes auch den äusseren Behälter *i*. Ein Dichtungsring *k* sorgt für den dichten Abschluss. Durch die Erschütterungen beim Fahren fallen die pulverförmigen Rückstände durch die Siebflächen *e* in den Behälter *i*. Der siebartige Behälter *e* kann mit einem sich nach der Mitte zu vertiefenden, oder kegelförmigen Boden versehen sein, wodurch die Carbidstücke immer nach

Fig. 45.



der Mitte unter die Düse *a* bez. den Trichter *b* fallen. Der Siebboden ist in der Mitte bez. unterhalb der Stelle, an der das Wasser niedertropft, undurchlöchert ausgeführt, wie dies in der Zeichnung bei *f* erkennbar ist. Dadurch soll verhindert werden, dass die Wassertropfen in den äusseren Behälter *i* gelangen. Die Befestigung der Behälter *d* und *i* an dem Laternenkörper kann auf verschiedene Arten ausgeführt sein.

Flüssiges Acetylen. Nach H. Rasch (Z. Gase 1901, 161) wurden auf Veranlassung des Polizeipräsidiums zu Berlin im Okt. 1900 sieben theilweise mit flüssigem Acetylen gefüllte Stahlflaschen vom Garde-Pionierbataillon gesprengt; das flüssige Acetylen war im J. 1896 von Pictet & Cp. in Berlin hergestellt, sorgfältig nach Pictet gereinigt, bei —80° verflüssigt und in die Flaschen gefüllt; nach der Art der Herstellung ist anzunehmen, dass es vollkommen luftfrei war. Die gezogenen Stahlflaschen hatten je einen Rauminhalt von etwa 12 *l* und wogen 20 bis 22 k; die Wandstärke betrug 5 bis 6 mm. Die stählernen Ventile waren angerostet und man hielt es für gefährlich, das Acetylen durch Oeffnen der Ventile zu entleeren. Auf Ansuchen der Firma wurde daher die Sprengung der Flaschen auf dem Tegeler Schiessplatz veranlasst. Die Flaschen enthielten 4 k, 3,5 k, 400 g (2), 500 g (3) flüssiges Acetylen; dieselben wurden zum Theil durch Pikrinsäure gesprengt, welche am Hals oder am unteren Theil der Flaschen angebracht war; zum Theil durch Zertrümmerung durch Explosion einer nebenliegenden, mit Pikrinsäure gesprengten Acetylenflasche, und in einem Fall durch Durchbohren mittels eines Schusses aus einem Infanteriegewehr. Nur in zwei Fällen, wo der Explosionsschlag die unteren mit flüssigem Acetylen gefüllten Flaschen traf, trat eine wirkliche Explosion des Acetylens ein (kenntlich an dem Auftreten einer schwarzen Rauchwolke). Die Sprengungen zeigten, dass flüssiges Acetylen in der Sprengwirkung den brisanten Sprengstoffen wie Dynamit, Schiessbaumwolle u. dgl. ähnelt. Bemerkenswerth ist, dass der Zerfall des gasförmigen Acetylens keineswegs leicht eingeleitet werden kann. Das über der Flüssigkeit befindliche gasförmige Acetylen stand unter einem Druck von etwa 50 Atm. und wurde gleichwohl weder durch das Eindringen des Infanteriegeschosses (welches den mit Gas gefüllten Theil der Flasche traf) noch durch Zertrümmerung der Flasche mittels Explosion von Pikrinsäure (wenn diese am oberen Theil der Flasche erfolgte) zur Detonation gebracht. Hierzu ist es augenscheinlich auch bei einem Druck von 50 Atm., ebenso wie bei 2 Atm., nothwendig, dass an irgend einer Stelle die Zersetzungstemperatur herbeigeführt wird. Dagegen führt bei flüssigem Acetylen die heftige Erschütterung bei Zertrümmerung der Gefässwand die Explosion anscheinend stets herbei; jedoch wurden mit flüssigem Acetylen gefüllte Behälter selbst durch heftige Detonation, die aber nur in unmittelbarer Nähe stattfanden, regelmässig nicht zur Explosion gebracht.

Carbidindustrie. Den Verhandlungen der Hauptversammlung des deutschen Acetylenvereins (Acetyl. 1901, 321) seien folgende Angaben entnommen. Aus Anlass des vorgeschlagenen Schutzzolles betont P. Wolff, der vorgeschlagene Zoll von 40 Mark für 1 t würde die einheimische Acetylenindustrie schädigen. Man könne zur Zeit von einer einheimischen Carbidindustrie nicht reden, da nur einige wenige Fabriken vorhanden seien, welche niemals im Stande sein würden, den Bedarf im Inlande zu decken. Dagegen würde die Vertheuerung des Acetylens durch Einführung des geplanten Zolles ein schwerer Schlag für die Acetylenindustrie sein. Sie würde dadurch schwerer getroffen werden, als durch alles andere, was sie bisher durchgemacht habe, und es sei erforderlich, sich mit allen zur Verfügung stehenden Kräften gegen diesen Zoll zu wehren. Nur wenn das Acetylenlicht billig sei, würde es für die Allgemeinheit in Frage kommen. Durch den Zoll würde dies aber vereitelt werden. Es bedeute eine grosse Kurzsichtigkeit der Regierung, dass sie (offenbar falsch informirt) diesen Zoll vorgeschlagen habe, da die Annahme eine unberechtigte sei, dass dadurch der deutschen Carbidindustrie, soweit von einer solchen überhaupt die Rede sein könne, irgendwie geholfen würde. Davon könne keine Rede sein, da dieselbe einmal mit dem Auslande überhaupt nicht concurriren könne und dann auch niemals im Stande sein würde, den ganzen Bedarf zu decken. Die in Deutschland zur Verfügung stehenden Wasserkräfte seien nur klein im Vergleich zu denjenigen in Norwegen und Schweden, sowie in der Schweiz. Dort stelle sich eine Wasserkraft nicht höher als auf 40 Mk. jährlich, womit man im Stande sei, ungefähr 1 t Carbid zu erzeugen. Der vorgeschlagene Zoll betrage gleichfalls 40 Mk. und man würde also in Deutschland mit 80 Mk. jährlich für die Wasserkraft zu rechnen haben, wenn der Zoll der deutschen Carbidindustrie einen Nutzen bringen solle. Es könne aber absolut nicht davon die Rede sein, dass in Deutschland für diesen Preis eine Wasserkraft zu haben sei. Auch die Benutzung der Hochofengase ermögliche es nicht, mit einem Preise von 80 Mk. für die Pferdekraft zu rechnen.

Nach Frank würde der geplante Carbidzoll seinen Zweck, eine leistungsfähige Carbidindustrie in Deutschland gross zu ziehen, verfehlen.

Nach Bock (Director der Actiengesellschaft Carbidwerk Lechbruck) ist die Lage des Carbidmarktes heute eine solche, dass sie zum absoluten Ruin führe. Heute würde Carbid einschl. Verpackung zum Preise von 160 bis 170 Mk. für die Tonne gehandelt. Für diesen Preis könnten selbst die nordischen Werke nicht arbeiten. Der vorgeschlagene Zoll müsse eine Preiserhöhung auf 240 bis 250 Mk. bewirken. In Bayern und zwar insbesondere am Lech und an der Isar u. s. w. sind Wasserkräfte bis zu 7000 Pf. sofort verfügbar, abgesehen von den Hochofengasen. Er kann nicht einsehen, weshalb diese Kräfte nicht ausgenutzt werden sollten. Dies aber ist nur möglich, wenn der geplante Schutzzoll eingeführt wird. Ohne einen solchen müssen aber die deutschen Carbidwerke vollständig zu Grunde gehen. Tritt dieser Fall dann ein, so ist die heimische Acetylenindustrie den auswärtigen Carbidfabriken in die Hände gegeben.

Nach Knappich kann nicht davon die Rede sein, dass das Acetylenlicht jemals das Petroleumlicht ganz verdrängen wird. Dazu wäre die Herstellung solcher Carbidmengen erforderlich, dass andauernd mit 600000 Pf. gearbeitet werden müsste. Der grösste Consument für Carbid sind die deutschen Eisenbahnen. Der Deutsche Acetylenverein sollte auch der deutschen Carbidindustrie gedenken. Allerdings ist es richtig, dass im Auslande Wasserkräfte billiger seien. Die Fracht der Rohmaterialien zur Carbidfabrik, sowie diejenige des fertigen Carbids nach Deutschland spielen bei der Preisfrage eine grosse Rolle. Deshalb können Auslandswerke für den deutschen Bedarf nicht so billig liefern wie Inlandswerke. In Bayern sind insgesammt noch über 100000 Wasserpferde auszunutzen, deren Ausbau für 1 Pferd nicht über 1000 Mk. kostet, oft aber wesentlich darunter bleiben wird.

Trendel hob hervor, dass es sich nicht darum handelt, der deutschen Carbidindustrie Schwierigkeiten zu machen, da eine solche überhaupt nicht existirt. Er kennt nur ein deutsches Carbidwerk, nämlich dasjenige in Lechbruck. Nord-

deutschland hat keinen Nutzen von einer deutschen Carbidindustrie. Er steht allerdings auf dem Standpunkte, dass es gleichgültig ist, ob die Tonne Carbid 200 oder 240 Mk. koste, trotzdem müsse er sich gegen den Zoll aussprechen, da er davon eine neue Beunruhigung des Marktes befürchtet und andererseits eine etwaige deutsche Carbidindustrie von 40 Mk. Zoll keinen Vortheil hat. Will man dieser helfen, so muss der Zoll mindestens auf 100 Mk. erhöht werden. Dann würden die deutschen Carbidwerke blühen, die deutsche Acetylenindustrie aber wäre ruinirt und die deutschen Carbidwerke würden dann für ihr Carbid keinen Absatz haben.

Nach Wolff ist es ein Fehler, den heutigen Carbidpreis den Berathungen zu Grunde zu legen. Wenn erst die schwachen Fabriken geschlossen und der Markt wieder entlastet ist, wird der normale Preis für 1 t Carbid etwa 250 Mk. betragen. Durch den Zoll würde er dann auf 290 bis 300 Mk. gesetzt werden. Ein solcher Preis aber würde die Acetylenindustrie ruiniren.

Trendel baut seit dem Jahre 1897 Acetylenapparate und hat davon bis jetzt 3000 aufgestellt. Der grosse Nachtheil, unter dem die deutsche Acetylenindustrie stets zu leiden gehabt hat, ist nicht der hohe Carbidpreis, sondern der schwere Verkauf der Apparate. Die Unkosten im Apparategeschäft sind zu gross, und er fürchtet von dem Carbidzoll eine neue Beunruhigung des Marktes. Im Uebrigen ist er allerdings der Ansicht, dass die deutsche Carbidfabrikation den Selbstbedarf mit Hilfe des Zolls decken würde, aber nur deshalb, weil nach der Einführung des Zolls kein Carbid mehr gebraucht werden würde. — Schliesslich wurde folgende Resolution angenommen: „Die am 2. August 1901 in Eisenach tagende Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins spricht sich gegen die beabsichtigte Einführung eines Schutzzolles auf Calciumcarbid aus, da ein solcher die weitere Ausbreitung des volkswirthschaftlich wichtigen Acetylenlichts hemmen und die in Deutschland so hoch entwickelte Acetylenindustrie auf das Empfindlichste schädigen würde. Sie bevollmächtigt den Vorstand, in einer motivirten Eingabe an den Reichskanzler, die Bundesregierungen, den Bundesrath und den Reichstag der Einführung des neuen Schutzzolles entgegen zu treten."

Ferner wurden folgende Normen angenommen:

Normen des Deutschen Acetylenvereins für stationäre Acetylenapparate.

1. Sämmtliche zur Entwickelung, Reinigung und Aufspeicherung des Acetylens dienenden Apparate dürfen nur aus Eisenblech oder Gusseisen angefertigt sein.

2. Für die Grösse der Entwickler gilt als Norm die Anzahl der damit bei regelrechtem Betriebe zu speisenden Flammen von je 10 *l* Consum in der Stunde.

3. Bei Herstellung aus reinem oder verzinktem oder verbleitem Eisenblech hat die Wandstärke der Entwickler, Wäscher, Reiniger und Trockner mindestens zu betragen:

bis zu 5 Flammen	. . .	0,75 mm
bei 5 bis 30 „	. . .	1,00 „
bei 30 bis 100 „	. . .	1,25 „
bei 100 bis 250 „	. . .	1,50 „
über 250 „	. . .	2,00 „

aber unter allen Umständen so viel, dass eine Formveränderung ausgeschlossen erscheint, sofern nicht durch die Construction eine Sicherung in anderer Weise geboten ist. Reiniger, Wäscher und Trockner müssen für alle Fälle eine Wandstärke von mindestens 1 mm haben.

4. Böden, Deckel und Mannlöcher müssen, soweit sie nicht aus Gusseisen hergestellt sind, mindestens die 1½fache Stärke der oben angegebenen Minimalstärke haben. Natürlich muss auch hier in constructiver Hinsicht die Formsicherheit gewahrt werden.

5. Für Gusseisen gelten die Normalien der Deutschen Gas- und Wasserfachmänner.

6. Entwickler, Reinigungsapparate und Gasbehälter müssen entweder genietet oder doppelt gefalzt und gelöthet sein.

7. Apparate, welche keinen kreisrunden Querschnitt haben, sind constructiv so zu sichern, dass eine Formveränderung ausgeschlossen ist.

8. Alle Rohrverbindungen oder Wassertöpfe sind aus Guss- oder Schmiedeeisen herzustellen. Bei Verschraubungen, Hähnen und Ventilen ist die Verwendung von Messing oder Bronze gestattet.

9. Die besonders aufgestellten Gasbehälter müssen mindestens folgende Stärken haben:

a) äusserer Behälter:

bis 0,3 cbm Inhalt . . .	1,00 mm
0,3 bis 1 „ „ . . .	1,50 „
1 bis 5 „ „ . . .	2,00 „
über 5 „ „ . . .	2,50 „

b) innere Glocke:

bis 0,3 cbm Inhalt . . .	0,75 mm
0,3 bis 5 „ „ . . .	1,00 „
über 5 „ „ . . .	1,50 „

Die Deckel und Böden müssen je 0,5 mm stärker sein.

10. Bei solchen Gasbehältern, welche einen Theil des Entwicklers bilden, gelten die für letztere aufgestellten Vorschriften.

11. Bei Apparaten mit mehr als 5 Flammen, bei welchen die jeweilig eingeführte Carbidmenge nicht auf einmal zur Vergasung gebracht wird, müssen Wasserzuführung und Carbidfüllung von aussen ohne Unterbrechung des Betriebes zugänglich sein. Der nutzbare Gasbehälterraum muss so gross sein, dass er für jede vorgesehene Normalflamme zu 10 *l* Stundenverbrauch 7,5 *l* beträgt.

Die Vorrichtung, welche das Abströmen desjenigen Gases ermöglichen soll, welches der Gasbehälter nicht mehr aufnehmen kann, muss so weit dimensionirt sein, dass sie dem Gaszuführungsrohr an Querschnitt mindestens gleichkommt.

12. Es müssen unter allen Umständen Vorkehrungen getroffen werden, die ein Einfrieren der Apparate unmöglich machen.

13. Die mit dem Verbande der Deutschen Privat-Feuerversicherungs-Gesellschaften vereinbarten Sicherheitsvorschriften, sowie die landespolizeilichen Vorschriften sind ausserdem inne zu halten.

14. Die Abmessung der Nebenapparate (Wäscher, Reiniger, Wassertöpfe), sowie die Rohrleitungen und Hähne sollen im richtigen Verhältniss zu der angenommenen Leistung der Apparate stehen.

15. Die Materialien der Reiniger und Wäscher müssen widerstandsfähig gegen die anzuwendende Reinigungsmasse sein.

16. An jedem Entwickelungsapparat muss ein Schild befestigt sein, welches den Namen der Apparate-Bauanstalt, das Jahr der Aufstellung und die Maximalzahl der Normalflammen zu 10 *l* enthält. Ebenso muss der Gasbehälter ein Schild tragen, welches den Namen der Apparate-Bauanstalt, das Jahr der Aufstellung und den nutzbaren Inhalt des Gasbehälters angibt.

17. Der Lieferant des Apparates ist verpflichtet, dem Käufer genaue Betriebsvorschriften nebst Zeichnung und Beschreibung des Apparates zu übergeben. Beschreibung und Zeichnung sind im Apparateraum aufzuhängen.

Für Bayern ist am 22. Juni 1901 folgende Verordnung erlassen:

Wir finden Uns bewogen, unter Bezugnahme auf § 367 Ziff. 5 und § 368 Ziff. 8 des Strafgesetzbuches für das Deutsche Reich und vorbehaltlich der Vorschrift in § 367 Ziff. 6 a. a. O. auf Grund des Art. 2 Ziff. 9 und 14 des Polizeistrafgesetzbuches für Bayern vom 26. December 1871 zu verordnen, was folgt:

§ 1. Wer Acetylengas für eigenen Bedarf oder wer solches für fremden Bedarf, jedoch nicht gewerbsmässig, herstellen oder verwenden will, hat hiervon vor Beginn des Betriebes der Districtsverwaltungsbehörde, in München dem Stadtmagistrate, Anzeige zu erstatten.

§ 2. Die Herstellung, Aufbewahrung und Verwendung von Acetylengas, welches unter einem Ueberdruck von mehr als 1 Atm. steht, sowie von flüssigem Acetylen ist verboten.

§ 3. Die Herstellung und Aufbewahrung von Acetylengas darf nicht in oder unter bewohnten Räumen erfolgen.

§ 4. Die Räume, in welchen Acetylengas hergestellt oder aufbewahrt wird (Apparatenräume), müssen von bewohnten oder zum Aufenthalt von Menschen bestimmten Räumen entweder einen Abstand von mindestens 5 m besitzen oder durch eine mindestens 0,38 m starke Schutzmauer ohne Oeffnungen getrennt sein.

§ 5. Die Apparatenräume müssen hell, geräumig, vollkommen frostfrei und ausreichend gelüftet sein; die Beheizung darf nur von aussen erfolgen.

§ 6. Eine künstliche Beleuchtung der Apparatenräume darf nur von aussen entweder mittels zuverlässiger Sicherheitslampen oder mittels elektrischen Glühlichtes in doppelten, durch ein Drahtnetz geschützten Birnen mit Aussenschaltung und strenger Isolirung der Leitung erfolgen.

§ 7. Die Apparatenräume sind geschlossen zu halten, dürfen für andere Zwecke nicht verwendet und von Unbefugten nicht betreten werden. Das Betreten der Räume mit einem Zündkörper (Licht, Laterne, Lampe, brennende Cigarre u. dgl.) ist verboten.

Das Verbot ist an den Thüren der Räume deutlich sichtbar zu machen.

§ 8. Die Apparatenräume dürfen nicht überwölbt oder mit fester Balkendecke versehen sein und müssen nach aussen aufschlagbare Thüren besitzen.

§ 9. Die Entlüftungsvorrichtungen der Apparatenräume und der Apparate müssen durch das Dach derart in das Freie geführt werden, dass die abziehenden Gase und Dünste nicht in angrenzende geschlossene Räume gelangen oder die Nachbarschaft belästigen können. Das Einleiten von Entlüftungsrohren in Kamine ist verboten.

§ 10. Die Apparate zur Herstellung und Aufbewahrung von Acetylengas müssen sammt ihrer Ausrüstung aus einem gegen Formveränderung und Durchrosten genügend widerstandsfähigen Materiale (Schmied-, Walz-, Gusseisen, Stahl) in fachgemässer Weise hergestellt sein. Die Verwendung von Weichloth ist verboten.

Entwickler und Gasbehälter müssen von einander getrennt sein. Zwischen beiden muss eine Wasserabsperrvorrichtung eingeschaltet sein.

§ 11. Für die Herstellung von Apparaten und Gasrohrleitungen ist die Verwendung von reinem Kupfer verboten.

§ 12. Die Apparate müssen so eingerichtet sein, dass in denselben kein höherer Druck als ein Ueberdruck von 1 Atm. und keine höhere Temperatur des Wassers im Entwickler als 100° entstehen kann, und müssen Sicherheitsvorrichtungen besitzen, welche das Auftreten eines höheren Ueberdruckes und einer höheren Temperatur ausschliessen.

Die Apparate müssen ferner so eingerichtet sein, dass sie entweder eine vollständige Entlüftung vor der Inbetriebsetzung gestatten oder das Entweichen des Gasluftgemisches so lange ermöglichen, als das entwickelte Gas mit entleuchteter (blauer) Flamme brennt.

§ 13. Die Leitungen müssen bis zu einem Ueberdruck von $^1/_2$ Atm. vollkommen dicht sein und so gelegt werden, dass sie vor äusserer Verletzung geschützt sind.

§ 14. Zur Beobachtung des Druckes muss zwischen dem Gasapparat und der Gasrohrleitung ein genügend langes, stets mit Wasser gefülltes und durch einen Hahn abschliessbares Wassermanometer angebracht sein.

§ 15. Die Acetylenanlagen müssen mit einer gut wirkenden Reinigungsvorrichtung versehen sein, durch welche die vorhandenen Verunreinigungen (Phosphorwasserstoff, Ammoniak u. dgl.) entfernt werden.

§ 16. Jeder Apparat muss mit dem Namen der Apparate-Bauanstalt versehen sein. Auf jedem Entwickelungsapparat muss ein Schild befestigt sein, worauf das Jahr der Anfertigung des Apparates, die Zahl der Normalflammen (zu 10 *l* in der Stunde), für welche der Apparat gebaut ist, dann der nutzbare Inhalt des Gasbehälters in Litern angegeben sein muss. Die Zahl der Liter des nutzbaren Inhaltes des Gasbehälters muss mindestens 25 für je eine Normalflamme betragen.

§ 17. Die Apparate-Bauanstalt hat dem Käufer eine genaue Beschreibung der gelieferten Apparate und eine Anweisung über die Behandlung der Anlage auszuhändigen. In der Anweisung müssen insbesondere Verhaltungsmaassregeln hinsichtlich der Sicherheitsbeleuchtung (§ 6, 7), sowie der Verhütung des Einfrierens enthalten sein.

Je ein weiteres Exemplar dieser Anweisung ist durch den Besitzer der Anlage der Districtsverwaltungsbehörde in Vorlage zu bringen und im Apparatenraum an einer in die Augen fallenden Stelle anzuschlagen.

§ 18. Die Ueberwachung und Bedienung der Anlage darf nur durch zuverlässige, mit der Einrichtung und dem Betriebe vertraute Personen erfolgen.

§ 19. Die Aufbewahrung von Calciumcarbid und anderen durch Wasser zersetzbaren Carbiden darf nur in wasserdicht verschlossenen eisernen Gefässen erfolgen. Die Gefässe müssen mit der deutlich lesbaren Aufschrift versehen sein: „Carbid, gefährlich, wenn nicht trocken gehalten“.

§ 20. Im Apparatenraum selbst dürfen nicht mehr als 100 k Carbid für je 100 Normalflammen, jedoch im Ganzen nicht mehr als 500 k aufbewahrt werden. Für Anlagen unter 100 Flammen ist die Bereithaltung eines Vorrathes bis zu 100 k gestattet.

Geöffnete Gefässe sind mit einem wasserdicht schliessenden Deckel verdeckt zu halten. Das Oeffnen von verlötheten Carbidbüchsen darf nur auf mechanischem Wege, nicht unter Anwendung von Entlöthungsapparaten, geschehen.

§ 21. Die Lagerung von Vorräthen an Carbiden hat in gut lüftbaren, trockenen und für sich abgeschlossenen Räumen zu erfolgen. Waaren und Stoffe anderer Art dürfen in diesen Räumen nicht gelagert werden.

Eine künstliche Beleuchtung der Lagerräume darf nur von aussen entweder mittels zuverlässiger Sicherheitslampen oder mittels elektrischen Glühlichtes in doppelten, durch ein Drahtnetz geschützten Birnen mit Aussenschaltung und strenger Isolirung der Leitung erfolgen.

Das Betreten der Lagerräume mit einem Zündkörper (Licht, Laterne, Lampe, brennende Cigarre u. dgl.) ist verboten.

Eine allenfallsige Erwärmung der Lagerräume darf nur von aussen und nur mittels Dampf- oder Heisswasserheizung erfolgen.

Der Eingang zum Lagerraume ist in deutlich sichtbarer Weise mit der Aufschrift zu versehen: „Carbidlager, trocken zu halten! Rauchen und Betreten mit Licht verboten!“

§ 22. Die Lagergebäude für Carbide in Mengen von mehr als 1000 k müssen ausserdem einen Fussboden aus unverbrennlichem Material besitzen, dessen Oberfläche mindestens 20 cm über dem natürlichen Gelände liegt. Der Fussboden hat gegen das Aufsteigen der Bodenfeuchtigkeit eine Isolirschicht zu erhalten.

Bei Zusammenhang mit anderen Gebäuden sind die Lagergebäude von ersteren durch bauordnungsmässige Brandmauern abzuscheiden.

Die Lagerräume dürfen nicht überwölbt oder mit fester Balkendecke versehen sein. Vorhandene Thüren müssen nach aussen aufschlagen.

§ 23. Eine vorübergehende Lagerung von Carbid im Freien ist nur auf Umschlagplätzen (Hafenplätzen, Bahnhöfen) gestattet. Die aufgelagerten Carbidgefässe müssen allseitig gegen Nässe geschützt sein.

§ 24. Die bei der Herstellung von Acetylengas sich ergebenden ausgebrauchten Carbidrückstände müssen entweder in besondere Kalkgruben oder in Düngergruben gebracht oder auf sonstige gefahrlose Weise beseitigt werden.

§ 25. Der Vollzug vorstehender Bestimmungen steht den Districtsverwaltungsbehörden, in München dem Stadtmagistrate, in erster, den kgl. Kreisregierungen, Kammern des Innern, in zweiter und letzter Instanz zu.

Das kgl. Staatsministerium des Innern ist ermächtigt, beim Vorliegen ganz besonderer Verhältnisse, soweit es ohne Gefährdung der öffentlichen Sicherheit geschehen kann, Dispensationen von einzelnen Bestimmungen gegenwärtiger Verordnung zu ertheilen.

§ 26. Den Gemeinden bleibt vorbehalten, soweit es die örtlichen Verhältnisse erfordern, weitergehende ortspolizeiliche Vorschriften zu erlassen.

§ 27. Hinsichtlich der Anlagen und Betriebe, welche für den Dienst des kgl. Hofes, der Landesvertheidigung, der staatlichen Werke, Eisenbahnen und Dampfschiffe, sowie der sonstigen Staatsanstalten bestimmt sind, richtet sich die Zuständigkeit nach den hierfür jeweils geltenden besonderen Vorschriften.

Die technischen Vorschriften dieser Verordnung finden übrigens auch im Falle des Absatzes I Anwendung, vorbehaltlich derjenigen Ausnahmen, welche für einzelne Anlagen seitens der einschlägigen Staatsministerien bez. Hofstäbe nach Benehmen mit dem kgl. Staatsministerium des Innern zugelassen werden.

§ 28. Die gegenwärtige Verordnung findet keine Anwendung:

1. für wissenschaftliche Institute und Laboratorien, soweit sie Carbid und Acetylen zu Lehr- und Studienzwecken herstellen und verwenden,
2. auf Laboratoriumsversuche der kgl. Staatseisenbahnverwaltung, dann auf solche Versuche innerhalb der Apparate-Bauanstalten für Acetylengas, wenn diese Versuche von technisch vorgebildeten Personen ausgeführt werden,
3. auf bewegliche Apparate bis zu 1 k Carbidfüllung, ferner auf bewegliche Apparate, welche ausschliesslich im Freien verwendet werden, jedoch in beiden Fällen unbeschadet der Bestimmungen in § 2 und 12, Abs. I,
4. auf Carbidfabriken, sowie auf Anlagen, in welchen Acetylen für fremden Bedarf gewerbsmässig hergestellt wird und welche daher nach § 16 der Reichsgewerbeordnung besonderer Genehmigung bedürfen.

§ 29. Gegenwärtige Verordnung tritt 30 Tage nach ihrer Veröffentlichung durch das Gesetz- und Verordnungsblatt für den ganzen Umfang des Königreichs in Wirksamkeit.

Für die erforderliche Abänderung oder Beseitigung bestehender Anlagen kann seitens der Districtsverwaltungsbehörden auf Antrag der Betheiligten eine Frist bis zu einem Jahre gewährt werden.

Beleuchtung.

Unverbrennlicher Docht aus neben einander gelegten, in eine Metallfassung eingeklebten oder eingekitteten Streifen der Société anonyme Française des becs Julhe (D. R. P. Nr. 121881). Das Neue an dem Docht ist die Verwendung von Asbestpapier für die den Docht zusammensetzenden Streifen, statt solcher aus Asbestgewebe oder Baumwolle oder Vereinigungen beider.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 122 022 sind zwischen zwei äussere Asbestpapierstreifen abwechselnd Streifen von Baumwollgewebe und Asbestpapier gelegt und die beiden äusseren Streifen völlig, die Baumwollstreifen an der oberen Kante mit Wasserglaslösung getränkt. Dasselbe Bindemittel dient zur Befestigung des Dochtes in der Hülse.

Brenner aus Neusilber und anderen schlecht wärmeleitenden Metalllegirungen von J. Rubinstein (D. R. P. Nr. 118 454); — Rundbrenner von Söderberg (D. R. P. Nr. 121 874).

Regeln der Brennstoffzuführung zu Lampen unter Benutzung der Sturzflaschenwirkung von K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 122 496). — Kleinstellung bei Dochtlampen von G. A. Smith (D. R. P. Nr. 118 297).

Vorrichtung zum Vorwärmen und Filtriren des vom Brennstoffbehälter zu einem Oeldampfbrenner geführten Brennstoffes von E. Grube (D. R. P. Nr. 120 093). — Brennkörper von L. Denayrouze (D. R. P. Nr. 120 227). — Dampfbrenner von A. Kitson (D. R. P. Nr. 118 844).

Löschvorrichtung für Lampen von J. Felke (D. R. P. Nr. 119 946), — W. E. Archer (D. R. P. Nr. 115 066).

Gaszünder, bei dem die Zündung der Hauptflamme durch eine nach erfolgter Zündung verlöschende Nebenflamme bewirkt wird, von H. Borchardt (D. R. P. Nr. 114 825).

Gaszünder mit elektrischer Nebenflammenzündung desselben (D. R. P. Nr. 119 168).

Lampenschirm mit Zündkappe für mehrere Gasflammen. Nach Deutsche Gasglühlicht Actien-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 116 903) sammelt sich das den Brennern bez. Cylindern entströmende Gasluftgemisch unter einer Haube an. Befindet sich nun an oder über einem Brenner eine Zündvorrichtung, eine Dauerflamme oder dgl., so wird zunächst das über dem betreffenden Brenner befindliche Gasvolumen entzündet, worauf die in der ringförmigen Kappe umlaufende Flamme die anderen unter der Kappe mündenden Brenner entzündet.

Zündvorrichtung für Gaslampen. Nach Wolff & Cp. (D. R. P. Nr. 121 694) erfolgt die selbstthätige Absperrung des seitlichen Zündkanals durch eine von der Hitze der entzündeten Flamme beeinflusste Compensationsfeder. Diese nebst Absperrventil sind zum Schutze gegen Beschädigungen innerhalb des Zündkanals angeordnet.

Zündbrenner mit Selbstzünder nach Eminent-Fahrradsattel (D. R. P. Nr. 115 067).

Vorrichtung zum abwechselnden Zünden und Löschen von Gaslampen von O. Messter (D. R. P. Nr. 122 635).

Zurückführen der unter der Einwirkung der aufsteigenden Verbrennungsgase aus dem Flammenbereich bewegten Zündpille in die Zündstellung nach S. Kraus (D. R. P. Nr. 121 203).

Herstellung von Gasselbstzündern. Nach W. Böhm (D. R. P. Nr. 116 242) werden die zur Erzeugung von Glühstrümpfen dienenden verbrennlichen Gewebe nach der Imprägnirung mit unverbrennlichen Stoffen, wie Alkalien, Erdalkalien und Erden, einschliesslich der seltenen Erden, mit dem Mohr von Platinmetallen versehen und abgebrannt. Dabei können die so behandelten Gewebe zu Ringen, Polstern

oder dgl. zusammengelegt und durch Draht oder Asbestfäden zusammengehalten bez. mit einander verbunden werden.

Zündpille mit mehreren unter sich verschiedenen Zünddrähten von A. Martini (D. R. P. Nr. 111 509). Die an den gewöhnlichen Platinmohr-Zündpillen anzubringenden Zünddrähte werden aus mehreren Drähten zusammengesetzt, die aus von einander verschiedenen Metallen bestehen. Am besten eignen sich Platin und Palladium. Das leichter schmelzbare Metall gibt, bis nahe seinem Schmelzpunkt beim Gebrauch erhitzt, seine Wärme an den Draht aus schwerer schmelzenden Metall ab, der in Folge der plötzlichen Wärmezunahme den Gasstrom rasch und sicher entzündet.

Verfahren zur Herstellung von Zündpillen aus veraschtem Gewebe. Nach Müller & Gareis (D. R. P. Nr. 117 052) werden Gewebe, die mit Erd- und Platinmetallsalzen getränkt sind, nach dem Veraschen durch Pressen in die Form einer Zündpille gebracht. In diesen gepressten Pillen ist die Zündmasse in sehr concentrirter Form vorhanden, wodurch eine grössere Sicherheit hinsichtlich der Selbstentzündung gewährleistet wird.

Gasselbstzünder. Nach Butzke's selbstzündende Glühkörper, Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 119 472) wird die Zündpille an einem auf die Neben- oder Zündleitung des Gasbrenners aufzuschiebenden Röhrchen mit düsenartiger Gasausströmungsöffnung derartig angebracht, dass sie unmittelbar über letzterer und tangential zu derselben an mehreren Platindrähtchen frei herabhängt. Um etwaige Abweichungen von dieser die günstigste Lage vermittelnden Aufhängung auszugleichen, ist der die Zündvorrichtung tragende Arm seitlich verschiebbar angeordnet.

Nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 120 311) werden die Pillen aus Meerschaum oder anderem porösen Mineral zunächst mit einer Lösung einer Edelerde behandelt, hierauf getrocknet und geglüht, so dass die Pillen im Innern in ihren Kanälen, wie auch von aussen mit einer dünnen Schicht einer feuerbeständigen Edelerde, wie sie als Oxyd beim Glühen zurückbleibt, bekleidet werden. Die so vorbereiteten Pillen werden alsdann mit Platinchlorid getränkt, getrocknet und reducirt. Man kann auch der Platinlösung gleich ein lösliches Salz einer Edelerde beigeben, die Pillen dann mit dieser Doppellösung imprägniren, trocknen und reduciren.

Selbstzünder für Gasflammen. Nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 121 676) geschieht die Herstellung der Zündmasse in der Weise, dass zunächst ein Gewebe aus Baumwolle oder anderen verbrennlichen Fäden, welche mit einem Platindraht von 0,03 mm Dicke versponnen sind, hergestellt wird, und dass dieses Gewebe mit einer Lösung von etwa 5 Th. Thornitrat und 12,5 Th. Platinchlorid durchtränkt und dann getrocknet wird. Beim Veraschen eines solchen imprägnirten Gewebes bleibt ein Geflecht von Platindrähten zurück, worin Thoroxyd und Platinmohr gebettet sind. Das Thor kann theil-

weise durch andere Edelerden und das Platin durch ein anderes der Platingruppe angehöriges Metall ersetzt werden. Die so hergestellte Zündmasse besitzt wegen ihres Thoroxydgehaltes eine grosse Feuerbeständigkeit, welche bekanntlich den Meerschaumpillen abgeht. Das Platingeflecht, welches den Glühkörpern, deren Köpfe man, um sie selbstzündend zu machen, mit Platinlösung getränkt hat, gibt der Zündmasse eine grosse Festigkeit und Zündsicherheit.

Zündvorrichtung für runde Zündflammen. Nach H. Rohde (D. R. P. Nr. 122 071) sind bei den bisher gebräuchlichen Gasselbstzündvorrichtungen die über die Zündpillen gespannten Platindrähte in einer zur Flammenachse parallel liegenden Ebene angeordnet. Diese Anordnung hat den Nachtheil zur Folge, dass nur bei flachen Zündflammen alle Platindrähte zur Zündwirkung gelangen, weil, wie ja bekannt, das erste Erforderniss zur Selbstzündung die vorherige Bildung eines bestimmten Gasluftgemisches ist, welches sich seinerseits wieder im Bereich einer bestimmten Flammenzone befindet. Dieser Nachtheil wird dadurch beseitigt, dass die Platindrähte derartig angeordnet sind, dass ihre Querschnitte in jedem Flammenquerschnitt auf einen zur Flammenachse concentrisch liegenden Kreisbogen stehen. Es liegen mithin sämmtliche Platindrähte an allen Stellen ihrer vom Gasstrom bespülten Theile im Bereich der für die Selbstzündung wirksamen Zone, und es gelangen daher stets sämmtliche Platindrähte zur Zündwirkung.

Gegen Einwirkung von Stoss, Druck oder Wurf geschützte Zündvorrichtung für Gasbrenner von C. E. J. Berthold (D. R. P. Nr. 121 288). Zum Schutze gegen die Einwirkung von Stoss, Druck oder Wurf ist die Zündpille innerhalb eines Spiralgehäuses angeordnet.

Zündvorrichtung für Gasbrenner mit oberhalb eines Loches im Cylinderdeckel angeordneter Zündpille von E. Wiese (D. R. P. Nr. 121 204).

Zündvorrichtung für Gasbrenner mit im Brennerkopf angeordneter Zündpille von A. Verbeek (D. R. P. Nr. 122 359).

Gaszünder. Nach Angabe der Industrie-Actien-Gesellschaft Lichtenberg (D. R. P. Nr. 110 098) ist auf die Mündung einer Nebenleitung ein Körbchen aus Platingewebe aufgesetzt. Das Körbchen wird durch den schwachen aber constanten Gasstrom glühend erhalten. Beim Oeffnen des Hahnes geräth nun das Platingewebe in stärkeres Glühen, erwärmt den Verbindungsplatindraht oder den Zündstrich des Glühstrumpfes direct und entzündet so die Hauptflamme.

Elektrischer Gasanzünder von H. v. Arnswaldt (D. R. P. Nr. 114 915), — K. Hubert (D. R. P. Nr. 114 917), — Metallwerk Colonia (D. R. P. Nr. 115 065), — E. Schmidt (D. R. P. Nr. 117 613).

Hydraulische Zündvorrichtung für Gasflammen nach The Automatic Gas Lighting and Extinguishing Comp. (D. R. P. Nr. 119 770).

Pneumatischer Gasfernzünder der Commanditgesellschaft für industrielle Unternehmungen (D. R. P. Nr. 117 995).

Gasfernzünder für Inductionszündung von J. Schwarzenbach (D. R. P. Nr. 119 401). — Elektromagnetische Absperrvorrichtung für Gasleitungen von F. Kuhlo (D. R. P. Nr. 120 930).

Elektrischer Hahnöffner für Gasfernzünder von Lux Nova (D. R. P. Nr. 116 962).

Antriebsvorrichtung für die Ventilkugel bei Gasfernzündern mit Kugelventil von J. B. Bumiller (D. R. P. Nr. 115 600).

Vorrichtung zum Zünden und Löschen von Gasflammen unter Benutzung des sich ändernden Gasdruckes von V. Croizat (D. R. P. Nr. 114 916).

Verfahren zum Anzünden und Löschen der Strassenlaternen von einer Centralstelle aus von A. Rick (D. R. P. Nr. 114 861).

Zündvorrichtung für Gasbrenner von H. E. Gray (D. R. P. Nr. 122 834) mit vom Hahn aus bewegter Zündpille. — Nach R. Beese (D. R. P. Nr. 118 060) wird das Ventil, welches den Gaszufluss zum Haupt- und Nebenbrenner regelt, in bekannter Weise durch einen der Flammenwärme ausgesetzten Doppelmetallstreifen bethätigt. — Zündvorrichtungen von A. Bachner (D. R. P. Nr. 123 130).

Gasselbstzünder mit Luftkühlung nach Chemisch-technische Industrie-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 122 396) war bei den bisherigen Brennern die Zündvorrichtung der Wirkung der Kühlluft ausgesetzt. Die Folge davon war, dass auch die zugeführte frische Luft auf die Zünddrähte kühlend wirkte und somit deren Zündfähigkeit nachtheilig beeinflusste. Hängt man jedoch nach vorliegender Erfindung die Zündvorrichtung derart in Bezug auf die Luftzuleitung auf, dass die zugeführte frische Luft nur gegen die Pille, nicht aber gegen die mit dieser verbundenen Zünddrähte strömt, so ergibt sich neben einer ausserordentlichen Kühlung der Zündpille eine grosse Lebensdauer derselben und eine rasche Zündfähigkeit.

Gasbrenner von A. Ernecke (D. R. P. Nr. 116 238). — Brennerdüse mit gruppenweise abgedeckten bez. freigegebenen Düsenöffnungen von A. Schmid (D. R. P. Nr. 121 416).

Bei dem Gasbrenner von Beaumont (D. R. P. Nr. 121 581) ist ein besonderes Luftrohr in der Weise angeordnet, dass ein im Verhältniss zu seinem Durchmesser langes Rohr zur gesonderten Zuführung der Luft benutzt wird, so dass die ganze im Rohr enthaltene Luftsäule durch den durch den Gashahn eintretenden Gasstrom in Bewegung gehalten wird.

Brenner für hochcarburirte Luft. Nach L. Denayrouze (D. R. P. Nr. 122 771) besitzt der für hochcarburirte Luft anzuwendende Brenner einen gewölbten Kopf, der mit einer oder mehreren Reihen feiner Oeffnungen versehen ist, und aus welchem einzelne zungenförmige

Flammen fächerförmig austreten, wodurch ohne künstlichen Zug ein sehr kräftiges Licht erzielt wird.

Auswechselbarer Brennerkopf der Chemisch-technischen Industrie-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 121562). — Argandbrenner von F. Bennet (D. R. P. Nr. 123 758). — Brenner für niedrigen Gasdruck der Société Anonyme des Fontaines à Gaz (D. R. P. Nr. 119 981).

Zur Herstellung von Glühkörpern nach O. Knöfler (D. R. P. Nr. 119 699) werden Fäden, welche Verbindungen von reiner Thorerde enthalten, mit solchen, welche Thorium- und Ceriumverbindungen gemischt enthalten, vereinigt. Diese zusammengesetzten Fäden werden durch Verstricken, Nähen und darauf folgendes Abbrennen in der üblichen Weise zu Glühkörpern verarbeitet, welche die gewöhnlichen aus der Thor-Cerverbindung bestehenden an Constanz der Leuchtkraft und Stabilität in der Flamme übertreffen.

Verfahren und Apparat zur Herstellung von Glühstrümpfen von Abercrombie und Symington (D. R. P. Nr. 114 747) bezweckt die Herstellung von Glühstrümpfen mittels eines einzigen Apparates und besteht in der Anordnung eines in einer horizontalen Ebene sich bewegenden endlosen Trägers oder Riemens, der über passende Rollen gelegt und mit einer Anzahl Halter zur Aufnahme der Strümpfe während der Behandlung versehen ist. Die Vorrichtungen zum Behandeln der Strümpfe sind so in der Bahn des Riemens angeordnet, dass sie diese auf ihrem Wege theilweise begleiten und dann wieder zu ihrem Ausgangspunkt zurückkehren, um einen neuen Strumpf in Behandlung zu nehmen. In dieser Weise werden die Glühkörper während ihrer Fortbewegung nach einander den bekannten Bearbeitungen des Veraschens, Formens, Härtens mittels Bunsenbrennern, des Imprägnirens, Trocknens, Beschneidens, Kalibrirens und Bedruckens mit einer Marke o. dgl. unterzogen. Die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Apparates ist durch die Vornahme des Härtens beschränkt, denn dadurch, dass die Brenner hierbei jeden Mantel eine beträchtliche Strecke begleiten müssen, bevor sie für den folgenden Strumpf gebrauchsfähig sind, dürfen sich auch die Strümpfe nur in angemessenen Abständen folgen. Um ein schnelleres Arbeiten zu ermöglichen und um die Strümpfe sich rascher folgen lassen zu können, ist an Stelle der einzelnen Vorrichtungen, welche der Reihe nach zur Einwirkung auf die Strümpfe gelangen, eine grössere Anzahl von jeder Art der Vorrichtungen auf passend drehbaren Gestellen oder Scheiben angeordnet. Die Strümpfe passiren dann in kurzen Zwischenräumen an den sich stets in gleicher Richtung drehenden Scheiben vorbei und machen so die einzelnen Behandlungen durch.

Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 114 749) wird der imprägnirte Strumpf und ein unter ihm befindlicher Brenner unter gleichzeitiger Regelung der Gaszuleitung fortlaufend einander genähert und entfernt, so dass bei Kleinstellung der Gasflamme und beim Hochheben des Strumpfes die Träger eingesetzt und ausgenommen werden

können. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Apparat mit drehbarem Rahmen nebst Brennern, welche automatisch regelbar sind und während des Processes selbstthätig in Wirkung treten. In der Nähe der Brenner sind mit einer Rolle versehene, zur Aufnahme der Strümpfe bestimmte Schieber angeordnet, die auf einer Profilschiene laufen. An den Schiebern sind Halter angebracht, welche eine Kerbe und Backen zur Aufnahme des mit einem abgebogenen Fuss versehenen Strumpfträgers haben. Ausserdem sind an den Schiebern Hebelarme angeordnet, welche mit einem auf einer Schiene laufenden Ansatz zur Neigung des Hebelarmes gegen die Achse des Schiebers versehen sind. Die am Rahmengestell angebrachten Brenner sind mit Gas- und Luftröhren nebst daran befindlichen Hähnen versehen und werden durch Stifte, welche auf einer Platte angebracht sind, regulirt. Die Achse des Rahmengestells ist zum Zweck der Zuleitung von Luft und Gas theilweise ausgebohrt. Um die Achse des Rahmengestells sind oben und unten Gas- und Luftkammern vorgesehen, welche mit Längs- und Querleitungen versehen sind. Diese Kammern stehen einerseits mit den Bohrungen der Achse, andererseits mit den zu den Brennern führenden Gas- und Luftröhren in Verbindung.

Das Härten der Glühkörper geschieht nach H. Blaasch (D. R. P. Nr. 115 496) durch plötzliches Eintauchen derselben in glühendem Zustande nach Formung über der Pressgasflamme in eine Lösung von in Wasser löslichen Erdmetall- bez. Erdalkalimetallsalzen oder in eine Aufschlämmung der entsprechenden Oxyde.

Herstellung widerstandsfähiger Glühkörper nach G. Meyer, E. Cervenka und J. Bernt (D. R. P. Nr. 121 842). Auf die imprägnirten und noch nicht veraschten Glühkörper werden Gerippe oder Gitter bildende Fäden aufgestrickt, aufgenäht oder auftambourirt, welche vorher zwecks Verglasens, Steifwerdens bez. inniger Verbindung mit dem Gewebe mit entsprechenden Chemikalien imprägnirt worden sind.

Die Herstellung des Glühstrumpfes nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 120 312) beruht auf der Bildung eines cerhaltigen Thorzirkonglases. Bedingung für das Zustandekommen dieses Körpers ist, dass das Gemisch die Elemente der sauren Componenten, Kieselsäure und Zirkonoxyd, zu je 1 Moleculargewicht und das Element des basischen Thoroxydes in Mengen von nicht weniger als 4 Moleculargewichten für den Skelettkörper und von mindestens 8 Moleculargewichten für den Glühkörper enthält. Um die Empfindlichkeit solcher Skelett- bez. Glühkörper gegen niedere Temperaturen zu beseitigen, welche sich hauptsächlich in einer Neigung zur Sprödigkeit äussert, wird diesem Gemisch noch ein Glied der Erdalkaligruppe vom Typus RO, insbesondere von Beryllium, und zwar 1 bis 2 Moleculargewichte, zugesetzt.

Herstellung von Glühkörpern mit Metallskelett. Nach Angabe desselben (D. R. P. Nr. 115 068) wird, um das Skelett mit einem Ueberzug zu versehen, der geeignet ist zur Tränkung mit den

Erdsalzlösungen und zur Hinterlassung eines festhaftenden Oxydüberzuges, eine hohen Widerstand bietende Lösung von Kohlenhydraten oder Verbindungen derselben mit dem Glühkörperskelett als Anode und unter Verlegung der grösseren Stromdichte auf die Anode elektrolysirt. Als Elektrolyte dienen Lösungen von Cellulose oder anderen Kohlenhydraten in Kupferoxydammoniak bez. Nickeloxydulammoniak, ferner Lösungen von salpetersaurer Cellulose in Essigsäure oder von Collodium in Aetheralkohol oder von essigsaurer Cellulose in Essigsäure mit Zusatz von Ameisensäure oder Ameisen- und Phosphorsäure.

Herstellung von Glühkörpern. Um nach W. Philippsthal (D. R. P. Nr. 117 047) beim Abbrennen der Glühkörper ein Aschenskelett mit vollkommen glatter Oberfläche zu erhalten, werden die mit den gebräuchlichen Salzen imprägnirten Gewebe mit in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten, aschefreien, organischen Verbindungen getränkt. Dabei hat es sich gezeigt, dass sich gewisse Körper für diesen Zweck besonders gut eignen. Es sind dies in erster Linie Brenzcatechin, Hydrochinon, Kresol, sowie organische Jodverbindungen, zweckmässig mit einem Zusatz von Verbindungen der Terpenreihe, wie Menthol, Campher o. dgl., gelöst in Alkohol, Aether, Chloroform u. dgl.

Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern durch Verwendung höher oxydirter Thoriumsalze von P. Drossbach (D. R. P. Nr. 117 755) unterscheidet sich von dem bisher üblichen dadurch, dass an Stelle der bisher benutzten normalen Thoriumsalze die höher oxydirten Thoriumverbindungen verwendet werden. Diese höher oxydirten Verbindungen werden erhalten, wenn man nicht zu verdünnte Thoriumlösung mit Sauerstoff behandelt, am besten in statu nascendi, oder wenn man in einer solchen Lösung Thoriumsuperoxyd, wie es durch Fällen von Thoriumlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd erhältlich ist, auflöst.

Glühstrümpfe für Incandescenzbrenner von J. Lux (D. R. P. Nr. 119 241). An der Stelle, wo der Kopf aus Bobinetgewebe an den eigentlichen Glühstrumpf angesetzt wird, sind parallele oder nicht parallele oder im Zickzack oder in Schlangenform oder in Schlangenlinien auf- und abwärts geführte, vorzugsweise durch Tambourirung hergestellte Nähte vorgesehen, welche in Form von Rippen den Glühstrumpf an dieser Stelle verstärken. Diese Verstärkung kommt in der Weise zu Stande, dass nach dem Ansetzen des durch eine Quernaht mit dem Strumpfe zu verbindenden Kopfes die Rippen theilweise in den Kopf hineinragen, so dass ein Abreissen des Glühstrumpfes an Stellen nahe unterhalb des Kopfes ausgeschlossen ist. Die Nähte können einfach oder auch mehrfach, d. h. sich kreuzend, ausgeführt werden, wodurch den dann gitterartig angeordneten Nähten mehrere gemeinsame Befestigungspunkte zur Festhaltung des Glühstrumpfes entstehen.

Prüfung von Gasglühkörpern. Die Lichtmesscommission der D. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern hat folgende Anleitung herausgegeben:

Prüfung von Glühkörpern.

Arten der Glühkörper. Die Glühkörper kommen in zwei Arten vor:
1. abgebrannte (collodionirte, schellackirte),
2. unabgebrannte (flache).

Behandlung der abgebrannten Glühkörper. Die abgebrannten Glühkörper werden auf einen Haken gehängt und oben angezündet, so dass der schützende Ueberzug verbrennt.

Behandlung der nicht abgebrannten Glühkörper. Die nicht abgebrannten Glühkörper sind vor Allem bis zum Abbrennen vor Feuchtigkeit zu schützen, also in möglichst trockenem Zustande zu beziehen und an trockenem Orte aufzubewahren.

Formen der nicht abgebrannten Glühkörper. Vor dem Abbrennen werden die Glühkörper über ein Formholz derartig gespannt, dass bei aufrechter Stellung desselben die Maschen und die obere Kante des Kopfes möglichst horizontal verlaufen. Etwaige Falten am Kopfe werden durch Herausstreichen geglättet. Die zum Aufhängen des Glühkörpers dienende Asbestschlinge wird durch einen Haken herausgeholt, wobei man den Kopf des Glühkörpers mit der einen Hand umspannt. Damit der Glühkörper später genau senkrecht hängt, ist die Asbestschlinge so zu biegen, dass ihr Knick in die Verlängerung der Achse des Formholzes fällt.

Abbrennen der Glühkörper. Der über dem Formholz gestreckte Glühkörper wird mit einem Haken vom Formholz abgenommen und zum Abbrennen entweder frei oder über dem Brenner aufgehängt; auch empfiehlt sich im ersteren Falle die Aufhängung über einer Glaspyramide, welche das Zusammenklappen des unteren Theiles des Glühkörpers beim Abbrennen verhindert.

Das Abbrennen geschieht mittels einer Bunsenflamme, welche man am Kopfe des Glühkörpers anfangend rund um ihn herumführt. Die Verbrennung schreitet dann von oben nach unten gleichmässig fort, das Baumwollengewebe brennt unter Flammenbildung heraus und das Aschenskelett bleibt zurück. Der Kopf des Glühkörpers muss vollständig abglimmen, bevor man zu der folgenden Operation schreitet.

Formen und Härten des Glühkörpers. Nach erfolgtem Abbrennen wird der Glühkörper gehärtet. Hierzu dient ein mit Pressgas gespeister besonderer, meist durch eine Kappe aus Drahtnetz oben abgeschlossener Bunsenbrenner, bei welchem die Flamme nicht wie gewöhnlich nach oben brennt, sondern nach seitwärts gepresst wird; der hierzu erforderliche Druck ist je nach der Sorte der Glühkörper verschieden.

Anfänglich wird durch sorgfältige Regulirung zunächst ein schwacher Druck gegeben und der an einem Haken gehaltene Glühkörper so weit über den feststehenden Pressgasbrenner gesenkt, dass sein Kopf noch etwa $1^1/_2$ cm von dem Ende des letzteren absteht. Bei verstärktem Druck forme man dann zunächst den Kopf des Glühkörpers und hebe den Glühkörper dann langsam, so dass er in seiner ganzen Länge die richtige Form erhält. Bei noch stärkerem Druck hebe und senke man hierauf langsam den Glühkörper mehrmals und härte ihn so. Natürlich kann man auch umgekehrt verfahren und bei feststehendem Glühkörper den Brenner auf- und niederbewegen.

Damit ein nach allen Richtungen gleichmässiges Leuchten erzielt wird, müssen die Glühkörper so geformt sein, dass sie am Brennerkopf anliegen; ein zu weiter Glühkörper verursacht durch seine Beweglichkeit ein Flackern des Lichtes und beansprucht ausserdem zu viel Gas. Ist der gehärtete und geformte Glühkörper noch zu lang, so wird er unten abgeschnitten.

Beschaffenheit der Brenner. Da die Art des Brenners von erheblichem Einfluss auf die Höhe der Leuchtkraft sein kann, so sind zu vergleichenden Prüfungen von Glühkörpern immer Brenner der gleichen Construction zu verwenden. Brenner verschiedener Construction geben keine unter einander vergleichbaren Resultate in Bezug auf die Leistungen der Glühkörper.

Die zu verwendenden Brenner sind ohne Glühkörper auf gleichmässiges und regelmässiges Brennen zu prüfen; besonders der grünblaue Kern der Flamme muss eine gleichmässige Form haben.

Vor jeder Prüfung ist der Brenner durch Ausblasen von Staub und Schmutz zu befreien.

Der Tragstift soll so hoch sein, dass der Abstand zwischen der oberen Kante des Glühkörpers und der Oberkante des Brenners mindestens 70 mm beträgt.

Der Glascylinder soll eine Länge von 25 cm haben, es muss ein gerader glatter Cylinder und kein Lochcylinder sein.

Das Einreguliren der Düsen. Die Brennerrohre sollen gleich grosse Luftzutrittsöffnungen haben und die Düsen so einregulirt werden, dass bei einem Gasdruck von 35 bis 40 mm ein stündlicher Verbrauch von 115 bis 130 *l* erzielt wird.

Vor Einregulirung der Düsen, welche, wie üblich, auf einer Rampe angebracht sind und alle unter den gleichen Luft- und Gaszutrittsverhältnissen stehen, lässt man die Glühkörper mindestens $^1/_2$ Stunde auf Brennern von etwa 130 *l* stündlichem Gasverbrauch glühen.

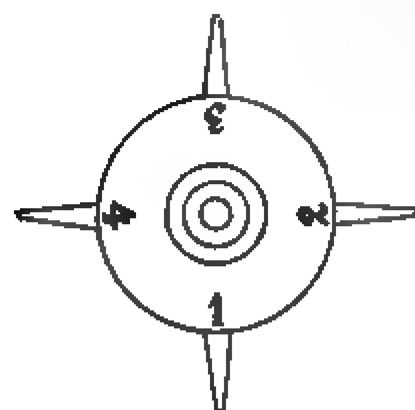
Die Einregulirung der Düsen geschieht dann so, dass man die Düsenöffnungen allmählich erweitert, bis bei einem gleichbleibenden, zwischen 35 und 40 mm liegenden Drucke die grösste Lichtwirkung erreicht ist. Zur Controle der richtigen Regulirung ermässigt man den Druck mittels der Mikrometerschraube des Experimentirgasmessers um etwa 5 mm und überzeugt sich, dass dadurch ein Zurückgehen der Leuchtkraft hervorgerufen wird. Hierauf stellt man den richtigen Druck wieder her.

Photometrische Prüfung der Glühkörper. Um ein Urtheil über die Leuchtkraft einer Glühkörpersorte zu gewinnen, sind mindestens vier Glühkörper dieser Sorte zu photometriren.

Das Photometriren geschieht bei demselben Druck, für welchen die Düsen einregulirt worden sind, nämlich 35 bis 40 mm, und bei einem Gasverbrauch von 115 bis 130 *l* in der Stunde.



Fig. 46.



Bevor mit der Helligkeitsmessung begonnen wird, soll der Glühkörper mindestens 5 Minuten gebrannt haben, damit der ganze Brenner gleichmässig erwärmt ist.

Es genügt nicht, die Helligkeit der Glühkörper nur in einer einzigen Richtung zu bestimmen, es ist vielmehr die Messung nach mindestens drei verschiedenen horizontalen Richtungen auszuführen.

Zu diesem Zwecke muss nicht nur der Brennerkopf mit dem Glühkörper, sondern die Düse mit Brennerkopf und Glühkörper gedreht werden. Man bedient sich zweckmässig hierbei eines kleinen, drehbaren Aufsatzes, dessen Abbildung aus J. Gasbel. 1899, 559 hier wiedergegeben wird. (Siehe Fig. 46.) Der Aufsatz besteht aus einem feststehenden Conus mit drehbarem Obertheil; letzterer ist hier zum bequemen Einstellen mit Hand-

speichen und Nummern versehen. Bei dem Drehen wird stets eine Handspeiche auf den feststehenden Arm mittels zweier Finger gestellt.

Das Mittel aus den in verschiedenen Richtungen bestimmten Helligkeiten ergibt die mittlere horizontale Helligkeit des Glühkörpers bei dem gemessenen Druck und Gasverbrauch.

Die Vergleichslichtquelle. Die Lichtquelle, mit deren Helligkeit diejenige des zu messenden Glühkörpers verglichen wird, darf bei der Messung nicht bewegt werden, sondern sie muss an dem einen Ende des Photometers fest aufgestellt werden.

Als Vergleichslichtquelle kann direct die Hefnerlampe benutzt werden. Es gehört jedoch einige Uebung dazu. Ungeübte Beobachter werden zuerst eine ausserordentliche Erschwerung der Einstellung durch den Farbenunterschied zwischen der Hefnerlampe und dem Glühkörper empfinden. Nach längerer Uebung ist man jedoch im Stande, mittels der Hefnerlampe brauchbare Resultate zu erzielen. Allerdings wird bei Messung von Glühkörpern mit einer Helligkeit von 70 bis 100 HK die Entfernung zwischen der Hefnerlampe und dem Photometerschirm etwas klein und eine geringe Verschiebung des Photometerschirms entspricht einer verhältnissmässig grossen Veränderung des Messungsresultates. Eine Verlängerung der Photometerbank über die sonst übliche Länge wird aber in den meisten Fällen nicht thunlich sein.

Aus diesen Gründen ist namentlich für längere Untersuchungen die Einschaltung einer Zwischenlichtquelle zu empfehlen. Als solche ist eine kleine elektrische, durch Accumulatoren gespeiste Glühlampe sehr zweckmässig. Wo aber eine solche nicht zur Verfügung steht, bietet guten Ersatz auch ein sogen. Liliput-Gasglühlichtbrenner mit vorgeschaltetem Druckregulator. Derselbe muss, um nicht störenden Veränderungen seiner Leuchtkraft während der Versuchsdauer unterworfen zu sein, vor der Benutzung zum Photometriren mindestens 50 Stunden gebrannt haben.

Die Helligkeit der Zwischenlichtquelle wird am Anfang und am Ende des Versuchs mittels der Hefnerlampe festgestellt. Während der Versuche muss die Zwischenlichtquelle natürlich ruhig stehen bleiben und darf nicht gedreht werden, damit immer die gleiche Lichtausstrahlung zur Wirkung kommt.

Weichen die Anfangs- und Endmessungen der Zwischenlichtquelle allzusehr von einander ab, so ist natürlich die Versuchsreihe überhaupt nicht zu brauchen. Im Allgemeinen wird aber bei vorsichtiger Handhabung die erste und die letzte Messung fast dasselbe Resultat ergeben, und das Mittel aus beiden Messungen ergibt dann die Helligkeit der Zwischenlichtquelle in Hefnerkerzen. Mit dieser Zahl muss die für den untersuchten Glühkörper erhaltene Helligkeitszahl multiplicirt werden, um seine Helligkeit ebenfalls in Hefnerkerzen ausgedrückt zu erhalten.

Dauerprüfung der Glühkörper. Ueber den Werth eines Glühkörpers entscheidet nicht nur seine Anfangshelligkeit, sondern auch die Veränderung der Leuchtkraft mit der Zeit. Es gibt Glühkörper, welche am Anfang eine sehr grosse Helligkeit besitzen, nach verhältnissmässig kurzer Brenndauer aber schon erheblich an Leuchtkraft verlieren, während andere Glühkörper allerdings mit einer nicht so starken Helligkeit beginnen, dieselbe aber fast unverändert auf längere Dauer beibehalten.

Um das Verhalten der Glühkörper in dieser Beziehung festzustellen, genügt es, die Messung ihrer Helligkeit nach einer Brenndauer von 24, von 100 und von 300 Stunden zu wiederholen.

In den Zwischenzeiten müssen die Glühkörper in vorschriftsmässiger Weise brennen und vornehmlich der Gasdruck auf der vorgeschriebenen Höhe von 35 bis 40 mm bleiben. Es ist also in die Zuleitung zu der für die Dauerversuche dienenden Rampe stets ein Druckregulator von genügender Grösse vorzuschalten, der auch während des Abenddruckes die Druckverhältnisse ausgleicht.

Da während des Dauerversuches die Cylinder häufig etwas beschlagen, so ist vor jedem Photometriren ein reiner Glascylinder aufzusetzen. (J. Gasbel. 1901, 698.)

Brandkapsel für Kohlenwasserstoffglühlichtbrenner von J. C. Read (D. R. P. Nr. 116 624). — Erdölglühlichtlampe von A. Moro (D. R. P. Nr. 121 127), — L. Tapin (D. R. P. Nr. 119 982), — Baker (D. R. P. Nr. 120 274).

Bei Petroleumglühlichtbrennern ist es nach J. Spiel (D. R. P. Nr. 116 735) schwierig, den Docht so einzustellen, dass auch bei zunehmender Erhitzung des Brenners die Brenndampfentwickelung nicht so stark wird, dass die zugeführte Luft zur Entleuchtung der Flamme nicht mehr ausreicht. Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine Vorrichtung, welche verhütet, dass die der Vergasung dienende Oberfläche des Dochtes den zur Vermeidung der Blakflammen und zur Erzielung grösster Lichtwirkung zulässigen Höchstbetrag überschreitet. Dies wird erreicht, indem die Dochtkappe *c* (Fig. 47) in das äussere Dochtrohr *a* oder in eine Fortsetzung desselben eingesetzt ist, so dass die Kappe durch den sich seitlich an sie anpressenden Docht *b* gehoben wird, und zwar nur so weit, bis die Bewegung der Kappe durch einen Anschlag *df* begrenzt wird, worauf auch der Docht nur noch bis zum Anstossen an den umgebogenen Rand der Kappe weiter emporgeschraubt werden kann.

Fig. 47.

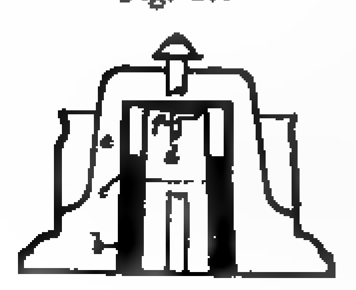


Fig. 48.

Brenner für Kohlenwasserstoffglühlicht. Nach M. Frank (D. R. P. Nr. 116 956) wird an einem Petroleumdochtbrenner zur Erzeugung von Glühlicht mit Brennerkappe *G* (Fig. 48) und Brandscheibe *e* ausser der üblichen Luftzuführung durch Oeffnungen *f* und *g* in den Innenraum des Glühstrumpfes ein Theil der durch *g* eintretenden Luft durch Löcher g^1 der Aussenseite des Glühstrumpfes zugeleitet, zum Zwecke, dass diese durch g^1 eintretende Luft während des Aufsetzens des Domes ein rasches Herausbefördern der Nebel und somit ein sicheres Umschlagen zur Blauflamme bewirkt.

Bei Blaubrennern mit theilweise freigelegter innerer Dochtfläche hat man die an der freien Dochtfläche brennende Blauflamme gegen den im Dochtrohr aufsteigenden Luftstrom durch einen unterhalb der Flamme im Dochtrohr angeordneten Stauflantsch geschützt. Nach J. Braunschild (D. R. P. Nr. 121 392) wird ein solcher Stauflantsch mit einem Rohrschieber zur Regelung der Grösse der freiliegenden Dochtfläche vereinigt.

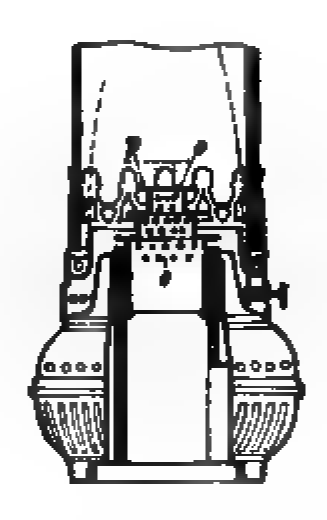
Erdölglühlichtlampe mit Einschnürung am inneren Dochtrohr von Erich und Grätz (D. R. P. Nr. 116 766). — Erdölglühlichtbrenner mit cylindrischer Brennerkappe von W. Pittner (D. R. P. Nr. 121 986). — Oeldampfbrenner mit Glühstrumpf von Hamrick (D. R. P. Nr. 121 902). — Dampfbrenner von K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 119 793).

Dochthülse für Hilfsbrenner von Mineralölglühlichtlampen von M. Posno (D. R. P. Nr. 119 769). — Vergaser für flüssige Brennstoffe von G. Barthel (D. R. P. Nr. 120 551).

Glühlichtlampe für Petroleum nach R. Adam (D. R. P. Nr. 120 104) trägt das äussere Dochtrohr *a'* (Fig. 49) ein perforirtes Rohrstück *m'* mit Umbördelung *k'*, durch dessen Löcher der Brennstoffdampf (erzeugt durch die Hitze der Brenntheile) in die Kammer *M* eintritt, und dort mit einem von aussen zutretenden Luftstrom *II* gemischt wird. Durch den Luftstrom *II* wird in der Flamme eine äussere, durch den Luftstrom *I* eine innere heisseste Zone erzeugt, so dass die Flamme gleich gut zur Erhitzung eines aussen um die Flamme oder eines in ihrem Innern angeordneten Glühkörpers geeignet ist.

Fig. 49.

Fig. 50.



Petroleumglühlichtbrenner mit etagenförmig abgesetzter gelochter Brandkapsel von Calm & Bender und H. Grau (D. R. P. Nr. 119 105). Die Brandkapsel *o* (Fig. 50) besteht aus mehreren über einander angeordneten, nach oben kleiner werdenden Etagen, deren Seitenwände gelocht sind, und deren Aussenränder *p* beträchtlich vorspringen. Hierdurch wird eine vollkommene Verbrennung in der Blauflamme und eine der Glühkörperform sich anpassende Form der Flamme erzeugt.

Glühlichtlampe für rohes Mineralöl von A. Kitson (D. R. P. Nr. 119 106, 123 440, 123 441 u. 123 588).

Düse für Mineralöl-Blaubrenner von C. Bruckner (D. R. P. Nr. 118 672). — Mineralölglühlichtbrenner von L. C. Nielsen (D. R. P. Nr. 116 316), — R. Thayer (D. R. P. Nr. 121 797), — Hentschke, Buchholz & Cp. (D. R. P. Nr. 119 399), — E. Petrano (D. R. P. Nr. 122 495).

Vergaser für flüssige Brennstoffe der Spiritus-Glühlicht-Gesellschaft „Phoebus" (D. R. P. Nr. 116 239). Bei dem Vergaser *k* (Fig. 51 S. 100), welcher aus einem Rohre *a* und einer dieses ausfüllenden Packung *b*, beides gute Wärmeleiter, besteht, ist eine dünne Schicht *c* eines schlechten Wärmeleiters zwischen Rohr *a* und Packung *b* zu dem Zwecke, eine vollständige Vergasung zu erzielen, an-

geordnet, ausserdem Rohre *g* aus guten Wärmeleitern, welche von dem unteren Theile der Lampe die heissen Abgase zum oberen, kälteren Theile des Vergasers leiten, um diesen auf seiner ganzen Oberfläche gleichmässig zu erhitzen. Die Rohre *g* liegen in von den Verbrennungsgasen durchstrichenen Abzugsrohren *e*, welche aus einem die Abzugsesse *f* gegen den Brenner abschliessenden Boden *d* aufsteigen und die zum oberen Vergaserende leitenden Rohre *g* umgeben, zu dem Zwecke, diesen Rohren die Abgase zuzuführen und die Brennstoffzuleitung *i* am unteren Vergaserende vor Ueberhitzung zu schützen.

Lampe für flüssige Brennstoffe mit constantem Siedepunkt von A. Botzian (D. R. P. Nr. 119 725) ist mit einem Thermometer versehen.

Spiritusglühlichtlampe mit dochtführendem, central angeordnetem Vergaser von J. Hirschhorn (D. R. P. Nr. 123 759).

Gasglühlichtbrenner mit Ringkammern unter dem Glühkörper von M. Kämpff (D. R. P. Nr. 116 779). — Hängende Kugellampe mit durchscheinendem Obertheil von Schülke, Brandholt & Cp. (D. R. P. Nr. 115 451).

Gasglühlichtbrenner von H. Burgmann (D. R. P. Nr. 119 905).

Nach abwärts gerichteter Gasglühlichtbrenner mit ringförmigem Ausbreitungskörper nach G. Henze und B. Barg (D. R. P. Nr. 116 734). Bei diesem nach abwärts gerichteten Brenner für Gasglühlicht, bei welchem die aus dem Brennerkopf austretende Flamme

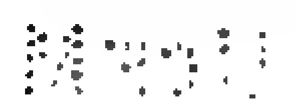
Fig. 51.

Fig. 52.

Fig. 53.

sich über einen den Brennerkopf umgebenden ringförmigen Teller *H* (Fig. 52) ausbreitet, an dessen Umfang sich der Glühkörper *W* anschliesst, ist der Brennerkopf in einer trichterförmigen Erweiterung des Aufsatzes *F* in der Mitte des gewölbten Ausbreitungstellers angeordnet.

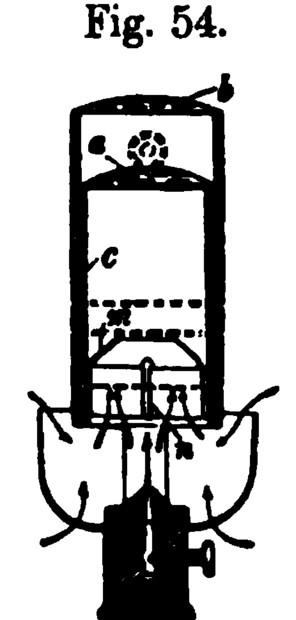
Glühlichtlampe nach O. Reitz (D. R. P. Nr. 121 987). Am Strumpfhalter *a* (Fig. 53) oberhalb des Strumpfes *b* ist eine concave



Platte *c* angeordnet, deren Ränder zweckmässig gezackt sind, um die durch den Brenner zugeführte Luft gleichmässig vertheilt abziehen zu lassen. Durch die am Strumpfhalter angeordnete oder auch in dem Cylinder *d* frei hängende Platte *c* wird auch die obere Hälfte des Strumpfes zur Weissglut gebracht und daher der Strumpf rationell ausgenutzt.

Gasglühlichtbrenner mit conischem Einsatzrohr in der Mischkammer. Nach G. Delin (D. R. P. Nr. 120 273) wird die an ihrem oberen, der Gasverbrennung dienenden Theil mit dem Metallgewebe *b* (Fig. 54) endigende Mischkammer durch das Metallgewebe *a* und das verstellbare cylindrisch-conische Einsatzrohr *m* in drei Abtheilungen getheilt. Das Gewebe *a* und das Einsatzrohr *m* haben den Zweck, eine innige Mischung des Gases und der Brennluft herbeizuführen; damit aber dieses Gemisch vollkommen wird, ist es nöthig, dass der Inhalt in drei Abtheilungen der Mischkammer nach dem Brennwerth und dem Druck des Gases geregelt werden kann. Zu diesem Zweck wird der cylindrische Theil des Einsatzrohres *m* durch Längsschnitte *n* derart gespalten, dass die so gebildeten Cylinderabschnitte gegen die innere Wandung des Rohres *c* leicht federnd wirken und das Festhalten des Ringes in jeder entsprechenden Höhe sichern, wobei diese Höhe nach Belieben verändert werden kann.

Fig. 54.



Brenner für nach abwärts aufgehängte Glühkörper von E. Cervenka, J. Bernt und G. Meyer (D. R. P. Nr. 118 322). — Gasglühlichtbrenner von W. Sieverts (D. R. P. Nr. 118 323 u. 118 773), — G. H. Firth (D. R. P. Nr. 118 671), — G. Himmel (D. R. P. Nr. 119 726), — A. H. Petereit (D. R. P. Nr. 119 283), — A. Lecomte (D. R. P. Nr. 114 532), — A. O. Sachse (D. R. P. Nr. 115 632), — J. Hudler (D. R. P. Nr. 117 516), — Vereinigte Metallwaarenfabrik (D. R. P. Nr. 123 589).

Erzeugung von Gasglühlicht. Nach E. Salzenberg (D. R. P. Nr. 107 935) wird einem engmaschigen Glühkörper das Gas unter einem Ueberdruck von einer Atmosphäre oder mehr zugeführt, wodurch ein Licht von hoher Leuchtkraft und gelblicher Färbung erzielt wird. Damit der Glühkörper sich kugelförmig aufblähen kann und vom Brenner nicht weggeblasen wird, werden unverbrennliche Fäden lose eingezogen, die am Brennerkopf gleichzeitig zur Befestigung dienen.

Lampe von Scott und Snell (D. R. P. Nr. 120 564) mit Erzeugung des Pressgases durch die Hitzewirkung des Laternenbrenners (J. Gasbel. 1901, 778).

Lucaslampe. Nach Lux (J. Gasbel. 1901, 739) versucht Lucas die hohen Ausströmungsgeschwindigkeiten des Gasluftgemisches durch erhöhten Schornsteinzug herbeizuführen. Dieser Schornsteinzug wirkt zunächst auf die angesaugte Luftmenge. Damit nun zugleich eine hohe Kerzenstärke an sich erzeugt werden kann, muss auch eine hohe Gas-

menge verbraucht werden, und die Düse der Lucaslampe ist daher auf etwa 500 *l* stündlichen Verbrauch eingestellt. Wenn man 500 *l* in der Stunde verbrennt und sich zugleich die Aufgabe setzt, eine möglichst hohe Temperatur zu erzeugen, also ein Knallgasgemisch im Verhältniss 1 Gas : 6 Luft, so wird man gezwungen sein, etwa 3 cbm Luft in der Stunde anzusaugen. Darum ordnet Lucas über der Gasdüse eine weite trichterförmige Erweiterung an, die direct zur Mischkammer führt und es ermöglicht, dass der Schornstein diese Menge Luft aufzusaugen im Stande ist. Ausserdem aber schliesst er jedwede Aussenluft aus und beschränkt sich darauf, die erforderliche Luftmenge zur Verbrennung lediglich durch die Mischkammer einzuführen. Es sind bei seinem Brenner allerdings dort, wo die Glasglocke, der untere Theil des Zugrohres aufsitzt, ein paar Oeffnungen vorhanden; aber dieselben sind zu klein, um eine nennenswerthe Luftmenge durchziehen zu lassen und haben nur den Zweck, so viel frische Luft zuzulassen, den Brenner, der sehr stark erwärmt ist, genügend abzukühlen. — Lucas saugt nicht die zur Erzeugung wirklichen Knallgases erforderliche sechsfache Menge an Luft an, sondern er saugt wesentlich mehr Luft an. Wenn mit dem Gase, das in die Mischkammer eingesaugt wird, gleichzeitig mehr Luft hineingesaugt wird, dann müsste eine Abkühlung stattfinden, und in Folge dieser Temperaturherabsetzung wird auch die Incandescenzwirkung vermindert. Während beim Salzenberg'schen Kugellicht eine Hefnereinheit von 1 *l* die Stunde und weniger erzeugt wird, ist bei der Lucaslampe ein stündlicher Verbrauch von 1,02 *l* per Hefnereinheit erforderlich. Dennoch hat die Ansaugung dieser erhöhten Luftmenge eine principiell sehr wichtige Function zu erfüllen. Wenn man mehr Luft ansaugt, als zur Bildung von reinem Knallgase erforderlich ist, so wird durch den erheblichen Auftrieb der mehr angesaugten Luft das reine Knallgasgemisch, bez. die Knallgasflamme mit grösserer Gewalt durch die Maschen des Glühkörpers hindurchgejagt. Die Knallgasflamme, die an und für sich sehr kurz wäre, wird durch diesen künstlich gesteigerten Auftrieb der mehr zugeführten Luft sehr stark in die Länge gezogen, und sie wird zugleich geeigneter gemacht, die Maschen des Glühkörpers zu durchdringen.

Selas-Gasglühlicht (D.R.P. Nr. 117 284) unterscheidet sich nach G. Mollberg (J. Gasbel. 1901, 6) dadurch von dem gewöhnlichen Verfahren, dass das zur Erzeugung einer nichtleuchtenden Flamme dienende Gasgemisch nicht wie sonst bei dem gebräuchlichen Brenner erst im Brenner durch Injectionswirkung, sondern in einem Apparat, ähnlich einem Gasmesser, erzeugt wird und von da durch die Leitung zu einem mit Glühstrumpf versehenen Brenner strömt. In diesem Apparat läuft, mit einer Gasmessertrommel verbunden und angetrieben durch den eigenen Druck des Leuchtgases, auf derselben Achse eine Luftmesstrommel derart, dass Gas und Luft in einem unveränderlich niedrigen Verhältniss gemengt als unexplosives Gasgemisch in die Leitung gelangen und von da zum Brenner befördert werden. In denjenigen Fällen,

in welchen der Verbrauch ein stärkeres Sinken des Leitungsdruckes herbeiführt, oder wo der von der Gasanstalt gelieferte Druck in den Röhren zeitweilig nicht ausreicht, schaltet sich selbstthätig eine Kraftquelle ein, die den Ausströmungsdruck stets auf der erforderlichen Höhe hält. — Nach Bessin (das. S. 268) besteht der Apparat aus einem Misch- und Messapparat *A* (Fig. 55), in welchem eine Gastrommel *G* und eine doppelt so grosse Lufttrommel *H*, auf derselben Achse mit einander fest verbunden, die Gaseinführung durch *B* und die Lufteinführung durch *T* vermitteln, so dass bei jeder Umdrehung 1 Th. Gas und 2 Th. Luft zu gleicher Zeit durchgehen. Das Gemisch, welches durch den Messapparat herausbefördert wird, durchströmt vor Eintritt in die Verbrauchsleitung *E* einen Einschaltregler *O*; derselbe besteht aus einer beweglichen Membran, welche eine Belastung und ein Hebelwerk trägt. Der Regler bewirkt, dass der Druck in der Leitung constant erhalten wird, beiläufig 50 mm; es ist dies also ein Druck, der den gewöhnlichen Leitungsdruck nicht sehr überschreitet. Das Hebelwerk oder auch ein elektrisches Contactwerk, welches der Regler bethätigt, beeinflusst nun einen dritten Theil des Apparates, und zwar irgend einen Luftspannapparat zur Erzeugung schwach gespannter Luft. Der Druckausgleicher *T* an der Einführung der Luft in die Lufttrommel hat nur den Zweck, die Pumpenstösse des Luftförderapparates auszugleichen, bevor die gespannte Luft in den Luftmesser eintritt. — Die Gaszuführung *B* lässt Gas in die Gastrommel des Messapparates *A* treten und beginnt das Trommelpaar zu drehen, wobei die Lufttrommel *L* ihrerseits Luft ansaugt. Der Druck des Gases allein ist aber nicht im Stande, das Gemisch, welches in die Leitung *E* strömen will, auf einen solchen Druck zu bringen, wie er der Belastung auf der Membran *O* entsprechen würde. Die Membran wird daher von dem Gewicht *P* heruntergedrückt, und das mit *P* verbundene Hebelwerk bethätigt die Einschaltung der motorischen Hilfskraft. In vorliegendem Falle wird der Contact der zu dem Elektromotor *M* führenden Leitung geschlossen und daher die Fördervorrichtung des Luftspannapparates *K* in Betrieb gesetzt. Die geförderte Luft zieht durch den Stossmilderer *T*, welcher sowohl die Pumpenstösse ausgleicht, als auch die Luft auf einen gewollten, seiner Belastung entsprechenden Druck bringt. Diese gespannte Luft, welche aber höchstens einen Druck von 60 mm Wassersäule hat, und das Gas mit seinem Leitungsdruck treten nun gemeinsam aus den beiden Trommeln *L* und *G* durch den Gemischregler *O* unter

Fig. 55.

dem eingestellten Druck in die Leitung *E* zu den Brennern. Die Folge davon ist, dass unter diesem Druck die Membran sich hebt und damit den Contact unterbricht. Der Luftspannapparat wird dadurch stillgesetzt, und erst wenn der Druck in *O* wieder nachlässt, wird der Betrieb der Luftförderung wieder bethätigt. Dieses Spiel zwischen Einschaltung und Ausschaltung geschieht in so engen Grenzen, dass Schwankungen von über 0,5 mm ausgeschlossen sind. In der Verbrauchsleitung wird das Gasluftgemisch den Brennern zugeführt. Die Brenner sind nun so eingerichtet, dass nicht wie bei den bisherigen Glühlichtbrennern der ganze Druck benutzt werden muss, um an der Luftdüse die ganze nöthige Verbrennungsluft in den Brenner hineinzusaugen und der Flamme zuzuführen, sondern das Gemisch von Gas und Luft unter Druck hat beim Ausströmen nur noch einen Theil der im Ganzen nöthigen Luft anzusaugen und löst diese Aufgabe mit Leichtigkeit. Ein Brenner von 75 Kerzen soll nur 50 *l* Gas die Stunde verbrauchen.

Als Gasglühlichtbrenner „Goliath" bringt Butzkes Gasglühlicht-Actiengesellschaft einen grösseren Glühlichtbrenner in den Handel, welcher bei 230 *l* Gasverbrauch in der Stunde 220 HK ergeben soll. Das günstige Resultat soll durch die Art und Menge der Luftzufuhr erreicht werden. Das Gas tritt aus *a* (Fig. 56) in die Gaskammer *b* und von da durch die Düsen *c* in den Mischraum *e* ein. Hier tritt Mischung mit Luft ein, welche durch das Drahtsieb *d* in den Mischraum *e* strömt. Das Gasluftgemisch gelangt durch *g* innerhalb des Strumpfes zur Verbrennung. An dem Innenrohr *h* sind Löcher *L* vorgesehen, welche eine centrale Luftzufuhr gestatten; die bei *i* beginnende trichterförmige Erweiterung des Rohres *h* soll bewirken, dass die durch *h* zuströmende Luft die Flamme nach aussen an den Glühkörper drückt. Die äussere Luftzufuhr erfolgt durch die Luftlöcher *k* auf der Unterseite der Cylindergallerie. Zur Verwendung kommen einfache, gerade, etwas grössere Cylinder. Die Flamme brennt geräuschlos, und ein Zurückschlagen ist auch ohne Rückschlagscheibe ausgeschlossen. (J. Gasbel. 1901, 743.)

Fig. 56.

Die Vertheilung des Gasglühlichtes im Raume untersuchten O. Schott und Herschkowitsch (J. Gasbel. 1901, 461). Legt man durch den Glühkörper eine wagrechte Ebene, so ersieht man aus den Curven, dass der grössere Theil des ausgestrahlten Lichtes oberhalb dieser Ebene liegt und demnach in eine Richtung gelangt, in welcher es am wenigsten nutzbar zu machen ist, da das nach oben ausgestrahlte Licht bei Innenbeleuchtung nur sehr unvollkommen und noch weniger bei Aussenbeleuchtung wieder zurückgeworfen wird. Die seither gebräuch-

lichen Umhüllungsglocken aus Milchüberfang- oder mattirtem bez. geätztem Glase und Metallreflectoren haben den Zweck, die Lichtvertheilung günstiger zu gestalten. Sie erfüllen zwar mehr oder minder ihren Zweck, selten aber in dem Maasse, wie es erwünscht und möglich ist. Die Anwendung der spiegelnden Metallschirme kann nur eine beschränkte sein, weil sie das Licht oberhalb des Schirmes total auslöschen und gegenüber dem Schirme einen eng begrenzten, sehr hellen Lichtfleck geben. Die Wirkung der innen weissen oder emaillirten Metallschirme ist eine rationellere, da ihre beleuchtete Innenseite das Licht nach allen Richtungen wieder ausstrahlt. In allen Fällen, in denen ein theilweises Auslöschen des Lichtes unerwünscht ist, sollten nur Schirme aus diffus zerstreuendem aber lichtdurchlässigem Material gebraucht werden. Als solches Material dient: 1. durchsichtiges Glas, welches schon beim Blasen eine unebene Oberfläche erhält (Riefen, zahlreiche Erhöhungen u. dgl.), die eine theilweise Streuung des Lichtes bewirkt; 2. durch Flusssäure, Sandgebläse u. dgl. an der Oberfläche matt oder uneben gemachtes Glas, welches ein mehr oder minder wirksames Zerstreuen des Lichtes verursacht, und schliesslich 3. sog. Milchglas. — Um sich die Lichtwirkung eines diffus zerstreuenden Glases vorzustellen, denke man sich im Wege eines Lichtbündels eine vollkommen zerstreuende Glasplatte angebracht, das ist eine solche, die kein Licht absorbirt, aber etwa ebenso viel diffus durchlässt, wie sie diffus reflektirt, mit anderen Worten, die gesammte auf sie fallende Lichtmenge wieder nach allen Richtungen hin gleichmässig vertheilt. Es wird dann eine senkrecht zu den Lichtstrahlen gedachte Fläche weniger Licht bekommen, falls den Strahlen eine Zerstreuungsplatte in den Weg gestellt wird, und zwar ist das Verhältniss der auf die Fläche gelangten Lichtmengen mit und ohne vorgeschobenem Schirm gleich $\frac{\omega}{4\pi}$, wenn ω den körperlichen Winkel bedeutet, den die zu beleuchtende Fläche mit der Lichtquelle einschliesst. Ist der Zerstreuungsschirm eine vollständig geschlossene Kugel, so ist $\omega = 4\pi$, und das Verhältniss der Beleuchtungsstärke mit und ohne Schirm ist gleich 1, d. h. ein Lichtverlust findet gemäss der Voraussetzung nicht statt. Solche ideale, diffus zerstreuende Gläser gibt es aber in der Wirklichkeit nicht. Diese sind entweder in Bezug auf Zerstreuung oder in Bezug auf Durchlässigkeit unvollkommen. Die unvollkommene Lichtdurchlässigkeit, die namentlich Milchgläser zeigen, ist darauf zurückzuführen, dass die Trübung dieser Gläser durch unvollkommen durchsichtige Ausscheidungen in der Glasmasse hervorgerufen wird. Dieser Umstand ist keinesfalls als eine nothwendige Bedingung zur Erzeugung der Trübung anzusehen. Man kann sich leicht denken, dass letztere in ebenso vollkommener Weise zu erzielen ist, wenn die Ausscheidungen auch vollständig durchsichtig sind, nur müssen diese einen anderen Brechungsexponenten als die Grundmasse besitzen. Zur Veranschaulichung des Gesagten kann eine Emulsion aus Wasser und Anilin oder Phenol, Milch u. dgl. dienen. Ein auf diese Weise getrübtes

Glas wäre das Ideal eines Milchglases, denn es liesse sich mit einem solchen Glase eine vollkommen gleichmässige Lichtvertheilung ohne nennenswerthen Verlust erzielen. Ob ein solches Ideal-Milchglas herstellbar ist, muss fraglich bleiben, es ist aber in dem Betriebe des Jenaer Glaswerks seit einiger Zeit gelungen, ein Milchglas herzustellen, welches dem eben als Ideal hingestellten viel näher als die bisher vorhandenen kommt. Milchglasglocken bewirken eine recht gleichmässige Lichtvertheilung; während aber die Jenaer Milchglocke einen Verlust von 5 Proc. verursacht, ist der Verlust bei der anderen Glasglocke etwa 30 Proc., d. h. also, das Jenaer Milchglas absorbirt nur den vierten Theil, höchstens die Hälfte derjenigen Lichtmenge, die von dem geprüften gewöhnlichen Milchglas absorbirt wird.

Luminiscenzspectren der seltenen Erden von E. Baur und R. Marc (Ber. deutsch. 1901, 2460).

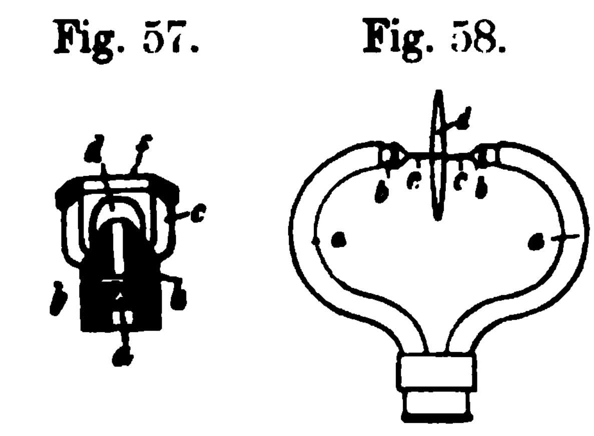
Theorie des Gasglühlichtes. G. P. Drossbach (J. Gasbel. 1901, 819) glaubt, dass eine katalytische Wirkung der Cer-Thormischung vorliegt. — Versuche von W. Nernst und E. Bose (Physik. Zft. 1900, 289) ergaben dagegen, dass im gelben bis violetten Gebiete des Spectrums die Curve sich vollkommen in die der Glühlampen einordnete, dass aber im ersten Theile insofern eine äusserst auffällige Abweichung vorhanden ist, als in Uebereinstimmung mit älteren Untersuchungen und entsprechend dem deutlich grünlichen Farbenton des Auerlichtes daselbst die Emission viel schwächer wird, als der normalen Strahlung entspricht. Man kann also wohl mit Sicherheit schliessen, dass auch im ultrarothen Gebiete die Wärmestrahlung des Auerstrumpfes viel kleiner ist, als diejenige einer auf gleicher Temperatur befindlichen und sich normal verhaltenden Substanz sein würde; der Auerstrumpf genügt also den oben aufgestellten Forderungen. Um zu entscheiden, ob die Flammengase einen specifischen Einfluss auf die Lichtemission des Auergewebes ausüben, wurden noch Versuche darüber angestellt, ob zwischen der Heizung von dünnen, aus seltenen Erden gefertigten Fäden durch Flammengase und durch den galvanischen Strom specifische Unterschiede bestehen; die elektrische Heizung solcher Fäden wurde in bekannter Weise dadurch ermöglicht, dass sie unter hinreichende Spannung gesetzt und dann stark angewärmt wurden; sobald sie durch diese Vorwärmung schwach leitend geworden waren, wurden sie durch einen Strom (am besten Wechselstrom) von regelbarer Stärke im constanten Glühen erhalten. Die Temperatur der Fäden muss beim Vergleich der Lichtemission bei Flammenheizung mit derjenigen bei elektrischer Heizung gleich sein; dies wurde in der Weise erzielt, dass die Heizung so regulirt wurde, bis der galvanische Widerstand gleich war. Bei der Erhitzung durch die Flamme (schwaches Knallgasgebläse) erfolgte die Widerstandsbestimmung mit Messbrücke und Telephon; bei der Erhitzung durch Wechselstrom wurde anstatt des Inductoriums die Spule eines Wechselstromtransformators und anstatt der Messbrücke, die unter den hohen Spannungen gelitten hätte, zwei Glascondensatoren in die entsprechenden Zweige der Brücken-

combination eingeschaltet. Bei Anwendung dünner Fäden ergaben sich nun in der That fast völlig identische Werthe der relativen Lichtstärken; bei Benutzung dickerer Stäbchen traten hingegen Unterschiede auf, die jedoch sich dadurch erklären, dass die Heizung durch die Flamme von aussen erfolgt, während bei elektrischer Heizung die Stromlinien mehr im Innern verlaufen. Damit ist wohl gleichzeitig der Beweis erbracht, dass die Strahlung seltener Erden in der Bunsenflamme eine reine Wärmestrahlung ist. — Die Annahme einer katalytischen Wirkung des Auerstrumpfes erscheint nicht erforderlich. — Somit ist die günstige Lichtwirkung des Auerstrumpfes folgendermaassen zu erklären: Wegen seiner relativ geringen Wärmeemission vermag der Auerstrumpf die Temperatur der Flammengase weit vollkommener anzunehmen als Kohletheilchen oder ähnliche „schwarze“ Stoffe; lediglich die so erzielte starke Erhitzung befähigt ihn sodann zu seiner intensiven Emission im Gebiete der sichtbaren, besonders der gelben bis violetten Strahlen und bedingt die höhere Oekonomie des Auerbrenners.

Rundbrenner für Wassergasglühlicht der Deutschen Wassergas-Beleuchtungs-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 121 128).

Erzeugung von Kalklicht mittels Acetylen nach Allgemeine Carbid- und Acetylen-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 115 633). Zum Beheizen der aus Kalk, Zirkon oder ähnlichen Substanzen bestehenden Glühstifte oder Scheiben wird eine mit einem Gemisch von Acetylen und Luft gespeiste Flamme benutzt.

Acetylengasbrenner. Nach G. Bray (D. R. P. Nr. 116 733) ist über dem eigentlichen Brenner *ab* (Fig. 57) mit Zuführung von Gas und Luft nach Art der Bunsenbrenner auf den Stützen *c* eine die Flamme umgebende Luftzuführungskappe *f* mit den Oeffnungen *d* für den Luftzutritt angeordnet.


Fig. 57. Fig. 58.

Acetylengasbrenner. Nach C. Tausend (D. R. P. Nr. 120 995) sind die beiden Arme *a* (Fig. 58) des Brenners derart gebogen, dass die sich gegenüber liegenden Ausströmungskanäle *b* einen Winkel von 180° einschliessen und die Gasströme *c* in Folge dessen geradlinig auf einander treffen. Die Flamme *d* wird dadurch nicht, wie bei den gebräuchlichen Brennern, oberhalb der Ausströmungsöffnungen, sondern zwischen diesen erzeugt.

Acetylengasbrenner. Nach P. Bucher (D. R. P. Nr. 114 813) entweicht das Gasluftgemisch bei diesem Brenner durch eine Anzahl auf dem Brennerrohr angeordneter, enger, freistehender Röhren. Durch diese Anordnung wird Explosion oder Zurückschlagen der Flamme vermieden.

Bei dem Schnittbrenner für Acetylen von J. v. Schwarz (D. R. P. Nr. 122 125) mit den Gasaustrittsschlitz enthaltendem inneren und demselben vorgelagertem äusseren Brennerkopf besitzt der äussere Brennerkopf die Form eines nur an seinen Enden mit dem inneren

Brennerkopf verbundenen Bügels *a* (Fig. 59 u. 60), welcher eine reichliche Luftansaugung durch die seitlichen Bügelöffnungen *b* gestattet, die eine Kühlung des äusseren Brennerkopfes veranlasst und die Verrussung verhindert.

Herstellung eines Gemisches von Acetylen und atmosphärischer Luft in einem bestimmten Verhältniss von L. Delaloye (D. R. P. Nr. 123 264).

Acetylenglühlichtbrenner der Compagnie française de l'Acétylène Dissous (D. R. P. Nr. 114 656). Das Luft- und Gasgemisch wird durch ein unten erweitertes cylindrisches, nach oben spitz conisch verlaufendes Mischrohr *efg* (Fig. 61) dem aus einem Bündel von einander getrennter Röhrchen *abc* mit abgeflachten Mündungen gebildeten Brennerkopf zugeleitet, in dessen Inneres durch ein trichterartiges Rohr *d* zur Vollendung der Verbrennung noch Luft eingeführt wird.

Acetylenglühlicht. N. Caro (J. Gasbel. 1901, 847) empfiehlt Acetylen mit Benzin zu carburiren; 100 *l* Acetylen nehmen 125 *g* Benzin auf.

Verfahren zur Erzeugung leuchtender Flammen von E. Beckmann (D. R. P. Nr. 116 240) besteht in der Einwirkung von Pressluft oder Druckgas auf Substanzen, welche mittels geeigneter Vorrichtung an der Verbrennungsstelle zerstäubt, in die zu färbende Flammen

Fig. 59. Fig. 60.

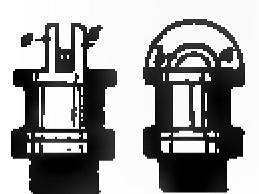


Fig. 62.



Fig. 63.

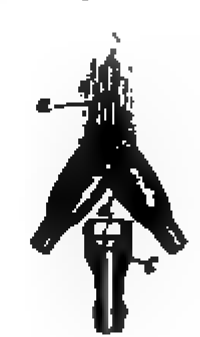


Fig. 61.

gelangen. Zu diesem Zwecke presst man ein beliebiges Gas durch ein poröses oder solches Material, welches ein Austreten des Gases in kleinen Bläschen herbeiführt, wobei dieses Material mit einer Lösung, Suspension oder dem Schmelzflusse der Substanz getränkt ist. Hierdurch werden Theilchen derselben in die Flamme übergeführt. Wird unter eine Flamme *a* (Fig. 62 u. 63), welche durch Klemmen *xy* zweckentsprechend justirt werden kann, ein Behälter *c* angebracht und dieser mit einer Druckleitung *l* verbunden, so ist das Verfahren ohne Weiteres ausführbar.

Der Behälter *c* kann aus porösem Material bestehen, welches durch eingebrannte Glasur gedichtet wird, während die Fläche *d* des Innenraumes der Schale, welche die zu zerstäubende Substanz enthält, porös gehalten ist. Führt man nun den Zerstäuber unter die Flamme und lässt die Pressluft oder das Druckgas in die Leitung eintreten und auf den porösen Körper einwirken, so wird ein feiner gleichmässiger Nebel entsprechend dem gleichmässigen Druck der Pressluft über der Flüssigkeit erzeugt, der beim Aufsteigen in die darüber liegende Flamme (Bunsenflamme, Knallgasflamme, Flammenbogen) diese färbt.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 116 241 sind, um ohne Auswechselung der porösen Körper diese ohne Demontage der Leitung zu reinigen, in die Leitung *l* (Fig. 64) vom Druckbehälter nach dem porösen Körper ein oder mehrere Gefässe eingeschaltet. *r* ist ein solches Gefäss, welches eine geeignete Reinigungsflüssigkeit enthält. Soll nun der in seiner Schale befindliche poröse Körper schnell gereinigt werden, so hat man nur nöthig, den Behälter *r* vollständig umzukippen und auf seine Füsse *u* zu stellen. In diesem Falle wird die Communication der Druckluft zwischen den beiden Winkelröhrchen *ab* aufhören, und es wird durch *b* und Leitung *c* die in dem Behälter *r* befindliche Flüssigkeit durch den porösen Körper ganz oder theilweise herausgedrückt, je nachdem man den Behälter *r* längere oder kürzere Zeit umgekippt stehen lässt. Nachdem das ganze in die Leitung *b* übergeführte Flüssigkeitsquantum bei dem porösen Körper herausgepresst ist, kann man die Schale mit diesem Körper ohne Weiteres wieder mit einer anderen Lösung füllen. Will man ohne Zerlegung der Leitung ausser der Möglichkeit einer leichten Reinigung der porösen Körper noch die Zuführung von Substanzen erreichen, die eine Bildung zahlreicherer und kleinerer Bläschen bewirken, so schaltet man ausser dem Reinigungsbehälter *r* noch ein oder mehrere Zwischenbehälter *v* in die Leitung ein. Letzteres wird stets dann geschehen, wenn man möglichst wenig Lösung gebrauchen will, und in diesem Falle wird ein kleineres Gefäss *v* gewählt, in welches entweder durch den Deckel, oder, wie in der Zeichnung dargestellt, durch die Wandung Rohrstutzen *st* eingeführt sind, von denen einer fast bis auf den Boden reicht.

Fig. 64.

Zur Beleuchtung von Flächen werden nach H. Bremer (D. R. P. Nr. 116 262) die Lichtstrahlen einer Lichtquelle zuerst in einer Richtung durch Sammellinsen, Reflectoren o. dgl. zu einem Lichtbündel vereinigt, worauf das Lichtbündel dieses Scheinwerfers durch Rotation bez. Hin- und Herbewegung des gesammten Lichtapparates oder nur des Reflectors über eine grössere Fläche so schnell rotirend bez. hin- und

hergehend geworfen wird, dass dem Auge die ganze beleuchtete Fläche mit entsprechender Helligkeit beleuchtet erscheint. Die Rotation muss so schnell erfolgen, dass in weniger als $^1/_8$ Secunde die Belichtung jedes Punktes des Beleuchtungsfeldes von Neuem erfolgt, um einen gleichbleibenden Lichteindruck im Auge hervorzurufen.

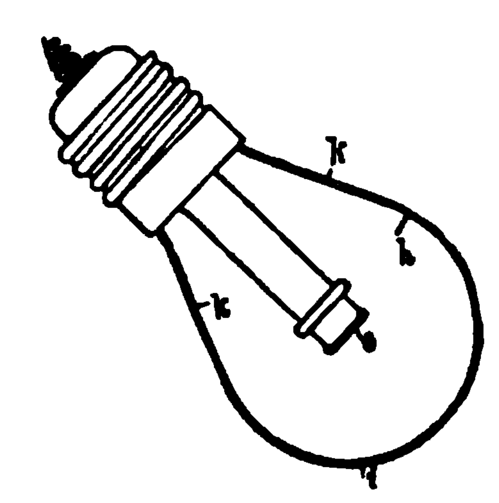
Magnesiumlampe mit künstlicher Luftzuführung von J. Tyedmers (D. R. P. Nr. 117 046).

Mischhahn für Knallgasbrenner nach L. Lucas und E. Levermann (D. R. P. Nr. 117 958).

Elektrische Beleuchtung. Zum Erhitzen Nernst'scher Glühkörper wird nach W. Nernst (D. R. P. Nr. 107 533) ein elektrischer Heizkörper verwendet, der durch einen nicht durch den Glühkörper fliessenden besonderen Strom gespeist wird, welcher, nachdem der Glühkörper genügend angewärmt ist, durch den Hauptstrom oder eine sonstige geeignete Vorrichtung unterbrochen werden kann.

Lampe mit Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse für nicht selbstthätige Anregung nach Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 116 626). Der für nicht selbstthätige Anregung bestimmte Glühkörper *e* (Fig. 65) ist von einer lösbar befestigten Glocke *h* umgeben, in welcher Oeffnungen *i* und *k* derart vorgesehen sind, dass sich auch bei schräger Stellung der Fassung immer eine Oeffnung senkrecht unter und eine über dem Glühkörper *e* befindet.

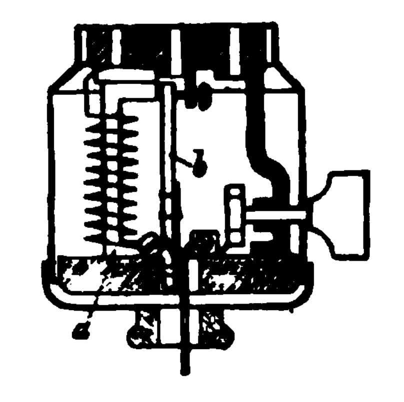
Fig. 65.



Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern zum Anwärmen von elektrischen Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse derselben A. E.-G. (D. R. P. Nr. 119 617). Eine in atmosphärischer Luft verwendbare Heizspirale wird dadurch hergestellt, dass ein Stab aus feuerfestem Material mit Platindraht umwickelt und hierauf entweder durch Aufweichen des verwendeten Bindemittels oder durch Erweichen in einem scharfen Gasgebläse biegsam gemacht und über einen Dorn zu einer Spirale gewunden wird.

Elektrische Lampe mit Nernst'schem Glühkörper. Nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 122 079) sind Glühkörper und Heizkörper an einem Sockel angebracht, der beim Einsetzen in eine die Stromzuführung und die Unterbrechungsvorrichtung für den Heizstrom enthaltende Fassung den Anschluss des Glühkörpers und Heizkörpers an die Stromzuführung bewirkt, wobei ein Elektromagnet *a* (Fig. 66) durch seinen Anker *b* den Heizstrom unterbricht.

Fig. 66.



Elektrische Lampe mit Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse derselben

A. E.-G. (D. R. P. Nr. 121 207). Sowohl die Lampenglocke *a* (Fig. 67) als der Sockel *b* besitzen Lüftungsöffnungen *i* und *k*, so dass der Glühkörper *c* in freier Luft glüht. Um den unerwünschten Wärmeverlust während des Vorwärmens zu vermeiden, wird die Oeffnung *k* durch das Stromschlussstück *l* des Heizstromschalters so lange verschlossen, bis nach Angehen des Glühkörpers das Solenoid *g* erregt wird und das Stromschlussstück *l* abhebt.

Fig. 67.

Einrichtung zum Betriebe von Nernst-Lampen derselben A. E.-G. (D. R. P. Nr. 118 988). Im Nebenschluss zu den Nernstlampen werden gewöhnliche Vacuumglühlampen geschaltet, die während der Anregung der Nernstlampen eine vorläufige Beleuchtung liefern, nach erfolgter Anregung aber von Hand oder durch den die Nernstlampen durchfliessenden Strom selbstthätig ausgeschaltet werden.

Verfahren zur Anregung von Nernst'schen Glühkörpern derselben A. E.-G. (D. R. P. Nr. 119 270). Als Heizkörper wird ein Glühfaden verwendet, der während der Anregung des Nernstkörpers Licht ausstrahlt. Hierzu kann entweder ein Kohlefaden *c* (Fig. 68) benutzt werden, der, in einer besonderen luftleeren Hülle angeordnet, den in freier Luft befindlichen Nernstkörper *a* umgibt oder mit demselben im Vacuum untergebracht ist, oder auch ein Siliciumfaden oder ähnlicher Körper, der mit dem Nernstkörper in freier Luft angeordnet wird. Bei der letzteren Ausführungsform genügt eine Lebensdauer des Heizkörpers von wenigen Stunden, weil die jedesmalige Benutzung desselben nur Bruchtheile einer Minute währt.

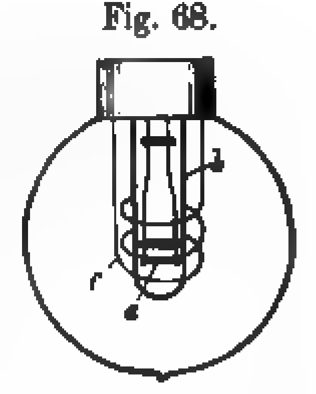


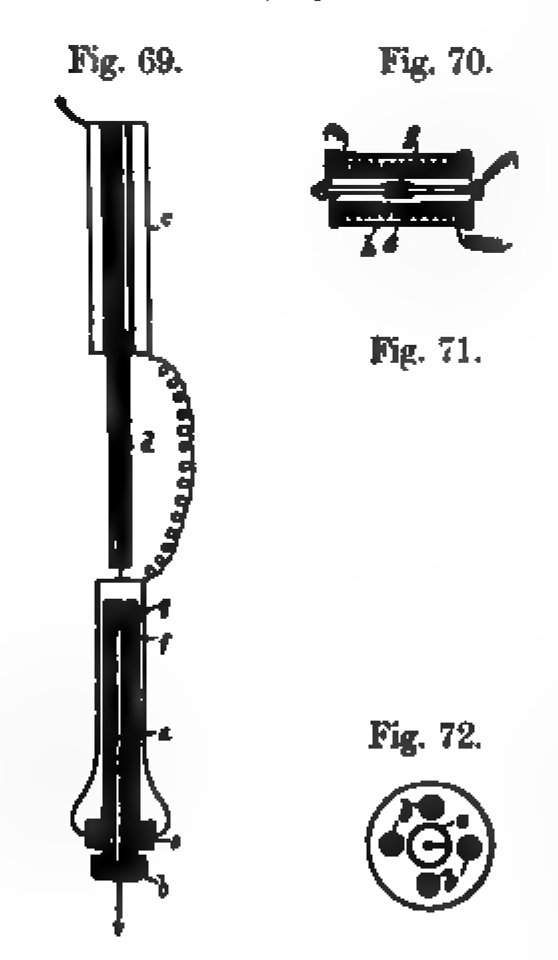
Fig. 68.

Herstellung von Glühkörpern aus Metalloxyden für elektrische Glühlampen derselben A. E.-G. (D. R. P. Nr. 117 031). Hitzebeständige und leicht anregbare Elektrolytglühkörper von hohem Lichtstrahlungsvermögen werden aus Zirkonoxyd oder Thoriumoxyd mit geringen Beimengungen von Yttriumoxyd, Ceroxyd, Erbiumoxyd oder Dydimoxyd hergestellt, indem die fein gepulverten Oxyde mit einem beliebigen Bindemittel zu einem Brei angerührt, hieraus die Glühkörper geformt und zuletzt gebrannt werden.

Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernst'schen oder ähnlichen Glühkörpers, bei welcher der Glühkörper nicht auf seiner ganzen Länge gleichzeitig, sondern von einem Ende zum andern fortschreitend erhitzt wird. Nach „Voltohm", Elektricitäts-

Gesellschaft (D. R. P. Nr. 117 171) wird der Glühkörper *a* (Fig. 69) nahe seiner Fassung *b* von den mittels der Bügel *f* an dem Eisenkern *d* befestigten Gleitstücke *e* umfasst. In dem Maasse wie der Glühkörper nach Einschalten des Stromes in Folge der Stromwärme gut leitend wird, wird der Eisenkern *d* von dem im Lampenstromkreis liegenden Solenoid *c* angezogen, und zugleich das Gleitstück *e* über den Glühkörper hinweg bis auf die metallische Fassung *g* geführt.

Vorrichtung zum Erhitzen eines Glühkörpers aus Leitern zweiter Klasse. Nach Vereinigte Elektricitäts-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 116599) wird die Unterbrechung des Erhitzerstromkreises durch einen in demselben liegenden besonderen Widerstand *a* (Fig. 70) bewirkt, indem dieser eine im gleichen Stromkreis liegende Löthstelle *g* oder einen Schmelzdraht bis zum Schmelzen erhitzt. Hierdurch wird vermieden, dass bei Beschädigung eines Glühkörpers einer Nernst'schen Beleuchtungsanlage der zugehörige Heizkörper dauernd vom Strom durchflossen wird, wie dies bei Verwendung von Ausschaltern der Fall ist, die von dem den Glühkörper durchfliessenden Strom bewegt werden. Die Zeitdauer der Zündung wird dadurch geregelt, dass ein Mantel *h* mit verstellbaren Lufteinlässen um den Widerstand *a* angeordnet, und so die Heizwirkung des letzteren beeinflusst wird. An die Stelle des Schmelzkörpers kann auch ein anderer auf Wärmewirkung beruhender Ausschalter treten.


Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72.

Einrichtung zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht mittels Leiter zweiter Klasse von Siemens & Halske, Actiengesellschaft (D.R.P. Nr. 116738). Um den gemeinsamen Heizkörper *a* (Fig. 71 u. 72) sind die parallel geschalteten Glühkörper *b* derart angeordnet, dass jeder Glühkörper unmittelbar vom Heizkörper vorgewärmt wird, und die Zerstörung eines Glühkörpers ohne Einfluss auf die Zündung ist.

Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus Bor oder Silicium. Nach A. Blondel (D. R. P. Nr. 115 708) wird fein gepulvertes Bor oder Silicium mit einem geschmolzenen oder in Lösung befindlichen, Kohlenstoff, Bor oder Silicium enthaltenden Bindemittel, z. B. Theer, Zucker, Gummi vermischt und unter starkem Druck zu Draht gepresst. Dieser Draht wird in dem bei Herstellung von Kohlenfäden gebräuchlichen Ofen oder im geschlossenen

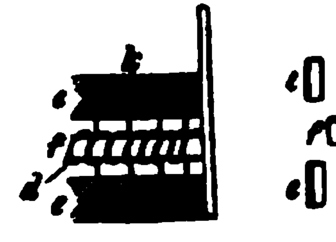
elektrischen Ofen unter Vermeidung von Luftzutritt geglüht und schliesslich in der üblichen Weise in der Lampe befestigt. Hierdurch soll ein durchaus gleichartiger Glühkörper von sehr hohem specifischen Widerstand erzeugt werden.

Glühkörper für elektrische Glühlampen. Nach C. Pieper (D. R. P. Nr. 116 141) werden Gemische von Thorium- oder Titanmetall oder Stickstofftitan, gegebenenfalls unter Beifügung leichter schmelzbarer Metalle, wie Chrom oder Wolfram, zwecks Erniedrigung des Schmelzpunktes der Masse, oder von Graphit hoher Dichte mit Thoriumoxyd mit oder ohne Zusatz von Ceroxyd in feinst gepulvertem Zustande ohne jeden Zusatz von Binde- oder Sintermitteln durch sehr hohen Druck zu festen Körpern geformt. Durch die Vermeidung von Bindeoder Sintermitteln, die sich bei den hohen Temperaturen des Glühkörpers verändern, soll ein Lockern des Gefüges des Glühkörpers verhütet werden.

Zündungsvorrichtung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. Auf die zahlreichen Patente von C. Raab (D. R. P. Nr. 116 720, 116 721, 116 842, 116 989, 116 991 u. 120 746) sei verwiesen.

Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernst'schen Glühkörpers durch einen elektrischen Heizkörper nach O. Pilling (D. R. P. Nr. 116 627). Die Schaltbewegung für den Erhitzer einer Nernstlampe wird durch eine in Folge ungleichmässiger Erwärmung ihre Form ändernde Spiralfeder hervorgebracht, die aus den durch Querleisten *k* (Fig. 73 u. 74) verbundenen spiralig gebogenen Stäben *e* und *f* aus demselben Stoff, z. B. Hartgummi, besteht. Der Stab *f*, welcher wenig innerhalb der durch die Stäbe *e* gebildeten Spirale liegt, ist mit einer in Reihe mit dem Glühkörper geschalteten Wicklung *d* versehen, die, sobald der Glühkörper leitend geworden ist, die Erwärmung des Stabes *f* bewirkt und gegen Wärmeausstrahlung mit einer isolirenden Schicht geschützt ist. Die Einrichtung ist gegen allmähliche Wärmezufuhr von Aussen unempfindlich.

Fig. 73. Fig. 74.



Zur Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse wird nach W. Böhm (D. R. P. Nr. 116 931 u. 116 932) ein stromleitender Kitt zur Verbindung eines Elektrolyt-Glühkörpers mit seinen Zuleitungsdrähten aus geschmolzenen Oxyden derselben Arten, wie sie zur Herstellung des Glühkörpers benutzt werden, durch Vermischen der fein gemahlenen Oxyde mit einem geeigneten Bindemittel hergestellt. Die Beständigkeit des Kittes ist um so grösser, je höher die Temperatur ist, denen die Oxyde unterworfen werden.

Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Nach Angabe desselben (D. R. P. Nr. 117 550) werden die zur Herstellung Nernst'scher Glüh-

körper dienenden Stoffe (in erster Reihe Oxyde) im elektrischen Ofen verdampft. Aus diesem Dampf wird durch Condensation ein staubfeines Pulver gewonnen, das nun nach der erforderlichen Reinigung in üblicher Weise geformt wird.

Die für die Herstellung von Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse allein oder gemischt mit Kohle oder Metallen u. dgl. angewendeten Stoffe werden nach demselben (D. R. P. Nr. 122 698) in einem elektrischen Ofen einem sehr heftigen Glüh- und Schmelzprocess unterworfen, sodann fein zerrieben und zu Leuchtkörpern geformt, worauf die Leuchtkörperenden zum Zwecke der weiteren Verdichtung einem Schmelzprocess im elektrischen Flammenbogen ausgesetzt werden.

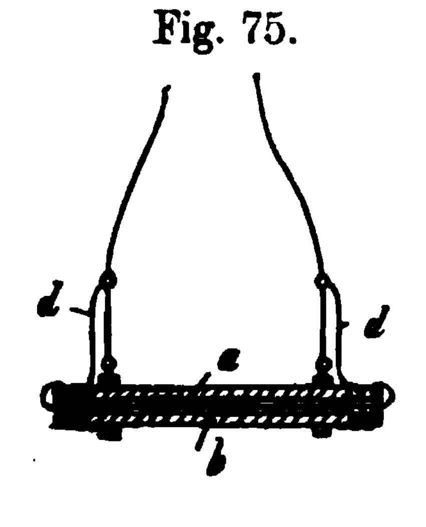
Herstellung elektrischer Leucht-, Heiz- und Widerstandskörper. Nach ferneren Angaben von Bohm (D. R. P. Nr. 123 230) werden die in einem elektrischen Ofen geschmolzenen Massen der zur Herstellung verwendeten Stoffe in flüssigem Zustande, nach Art des bei der Glasverarbeitung bekannten Verfahrens, zu Fäden, Stäben oder Röhren gewünschter Länge gezogen. Anstatt die Fäden zu ziehen, kann man dieselben auch durch Giessen herstellen, oder man bringt die geschmolzenen Massen unter Druck und lässt sie durch entsprechend bemessene Oeffnungen herausspritzen.

Glühkörper für elektrische Glühlampen. Nach A. Just (D. R. P. Nr. 120 875) werden Glühkörper von hohem, durch Temperaturzunahme nicht wesentlich beeinflussbarem Widerstand dadurch erhalten, dass der aus Leitern erster Klasse, z. B. Kohlenstoff, Bor oder Silicium bestehenden Grundmasse, an Stelle der bisher verwendeten Oxyde, Salze, Borstickstoff oder Siliciumstickstoff beigemischt wird. Die Masse wird nach Zusatz eines Bindemittels (Steinkohlentheer) geformt und in Kohlenpulver eingebettet unter Luftabschluss gebrannt.

Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht. Nach E. Rasch (D. R. P. Nr. 117 214) soll durch die Verwendung von Leitern zweiter Klasse als Bogenlichtelektroden in Folge der höheren Temperatur eine bessere Lichtausbeute bei gleichem Stromverbrauch erreicht werden, als bei der Verwendung von Leitern zweiter Klasse als Glühkörper.

Elektrische Glühlampe mit einem aus zwei parallel geschalteten Leitern bestehenden Glühkörper. Nach Ch. Petersen (D. R. P. Nr. 115 792) ist parallel zu einem Nernst'schen Glühkörper *a* (Fig. 75) als Erhitzer ein Glühkörper aus einem Leiter erster Klasse *b* geschaltet. Nach erfolgter Vorwärmung des Nernst'schen Glühkörpers steigt der Widerstand in dem vor den Erhitzer gelegten Vorschaltwiderstand *d* derart, dass nur noch wenig Strom durch den Erhitzer fliesst, und dieser vor dem Durchbrennen geschützt ist.

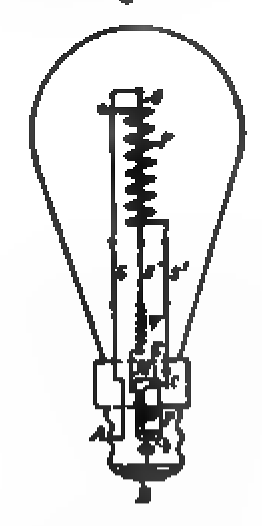
Fig. 75.



Verbindung von Glühkörpern aus schlecht leitenden Stoffen für elektrische Glühlampen nach C. Pieper (D. R. P. Nr. 118 463).

Glühlampe mit Oxydglühkörper. Nach A. Blondel (D. R. P. Nr. 123 109) sind der Glühkörper *f* (Fig. 76) und die Anwärmevorrichtung *p* von einer schwer schmelzbaren Glashülle *c* umgeben, welche durch eine Durchbohrung mit der Birne *a*, die mit einem oxydirenden Gas gefüllt und mit einem vor Abkühlung schützenden Vacuummantel *b* umschlossen ist, in Verbindung steht, wodurch eine Erweichung der Birnenwandung durch zu starke Erwärmung vermieden wird. Die Glashülle kann auch aus zwei Theilen *c* und *c'* hergestellt werden, von denen letzterer abnehmbar ist und aus Porzellan oder dgl. besteht, um eine reflectirende Wirkung zu erzielen. Um eine Auswechselung des Glühkörpers zu ermöglichen, ist die unten offene, mit dem Vacuummantel verschmolzene Birne *a* in einer Muffe *h* befestigt, in die ein Stopfen *i* aus beliebigem Material eingeschraubt wird, der eine hohle die Einfüllung von Gas und die Druckregelung gestattende Stellschraube *k* trägt.

Fig. 76. Fig. 77.



Nernstlampe. Nach einem Rundschreiben der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft soll diese Lampe jetzt in folgender Gestalt in den Handel kommen. Die den Leuchtkörper umgebende Glasbirne ist nicht luftleer, dient vielmehr lediglich als Schutzhülle für den recht empfindlichen Leuchtkörper. Der lichtspendende Theil der Lampe ist ein dünnes Stäbchen aus Magnesiumoxyd und Yttriumoxyd, das im kalten Zustande den elektrischen Strom nicht leitet. Die Anwärmung des Glühstäbchens geschieht durch eine um den Stab gewundene Platinspirale, die mit einer asbestartigen Masse umgeben ist. Nachdem die Erwärmung erreicht ist, gestattet der Stab dem Strome den Durchgang und erglüht in strahlendem Lichte. Der Strom gelangt bei *A* (Fig. 77) in die Lampe und geht durch die Säule *S* nach dem Verzweigungspunkt *a*. Wegen des schlechten Leitungsvermögens des Stäbchens *G* vermag der Strom diesen zunächst nicht zu durchlaufen und geht daher von *a* durch die Spirale *P* und die Säule S^2 nach dem Contact *C*, von hier aus durch die Feder *F* und verlässt die Lampe bei *B*. In Folge des Stromdurchganges wird die Spirale *P* bis zur Rothglut erhitzt und erhöht als eine Art Wärmofen innerhalb 10 bis 15 Secunden die Leitungsfähigkeit des Stabes *G* so weit, dass ein Theil des Stromes auch diesen durchfliesst. Dieser Theilstrom gelangt durch den Stab S^1 und einen Widerstand *V* in die aus dünnem Draht bestehende Wicklung *W* eines kleinen, im Sockel der Lampe untergebrachten Elektromagneten *M*, der in Folge der Erregung durch den Theilstrom ein kleines an der Feder *F* sitzendes

Eisenstückchen *E* anzieht und so, indem es dieses Eisenstückchen dauernd festhält, den Contact zwischen *C* und *F* aufhebt. Die Spule *P* wird also vom Strom nicht mehr durchflossen und die Anwärmevorrichtung ist selbstthätig ausgeschaltet; der Gesammtstrom durchfliesst den durch Erwärmung leitend gewordenen Stab *G* und bringt ihn zum Erglühen. Das eine Ende der Wicklung *W* ist bei *b* mit dem Eisenkern des Elektromagneten verbunden, und dieser steht wiederum mit der Contactplatte *B* in Verbindung. Diese bildet den einen Pol der Lampe; den anderen bildet der Gewindering des Lampensockels. Der Vorschaltwiderstand *V*, ein auf Magnesiastäbchen gewickelter Neusilberdraht, dient zum Ausgleich der Spannungsschwankungen, um das Zucken des Lichtes aufzuheben.

Osmiumlampe von K. Auer v. Welsbach wird in der schweiz. Patentschr. Nr. 20050 vom 19. Sept. 1899 folgendermaassen beschrieben:

Amorphes wie regulines Osmium besitzt sowohl für sich als auch in Verbindung mit anderen Metallen als Legirung oder als Gemenge mit Oxyden ein ausserordentlich hohes Absorptionsvermögen für Gase. Die occludirten Gase werden beim Erhitzen im Gegensatze zu dem Verhalten anderer Metalle, die Gase reichlich occludiren, nicht leicht abgegeben. Osmium hält sogar gewisse Gase, wie z. B. Acetylen, selbst in hohen Temperaturen fest, so dass man von einer Osmiumgaslegirung zu sprechen berechtigt wäre. — Der Gasgehalt der Osmiumfäden, insbesondere der aus Oxyd und Osmium bestehenden Fäden, kurz Oxydosmiumfäden genannt, bedingt in der Lampe eine Reihe unbekannt gewesener Erscheinungen, welche sich theils als eigenthümliche Lichtphänomene, theils als Reductionsvorgänge bemerkbar machen. Während die ersteren besonders von wissenschaftlichem Interesse sind, sind die letzteren von technischer Bedeutung. — Nach dem Einschmelzen des Fadens in die völlig reine Birne füllt man die Lampe mit trockenen reducirenden Gasen, etwa Leuchtgas oder Wasserstoff, evacuirt dann, während die Birne stark erwärmt wird, und spült mit trockenem Gase einigemale durch. Bei etwa 2 mm Druck lässt man den Faden erglühen und evacuirt vollends. Der Faden wird in blendende Weissglut versetzt, wobei er langsam Gase abgibt. Sobald die Gasentwickelung nachlässt, wird abgeschmolzen. Nach etwa 24 Stunden wird der Faden dem Formirungsprocess unterworfen. Das Aeussere des Fadens verändert sich hierdurch in keiner besonders merkbaren Weise. — Das Licht dieser Osmiumlampen ist von blendendem Glanze und nahezu weiss. Die Birne zeigt nur geringe Erwärmung nach einiger Zeit. — Der Glühfaden der Lampe kann eventuell aus einer Osmiumlegirung bestehen. Auch kann derselbe mit einem Oxydüberzug versehen sein. — Der Osmiumfaden kann auch einen kleinen Gehalt von sich leicht oxydirenden, aus dem Faden bei blendender Weissglut nicht entweichenden Körpern haben. Am leichtesten lässt sich dem Faden Kohlenstoff incorporiren. Zu diesem Zwecke wird ein etwas poröser Osmiumfaden in einer bei Glühhitze Kohlenstoff abgebenden Kohlenwasserstoff-Atmosphäre am besten bei geringem Druck zum Glühen gebracht. Der ein wenig Kohlenstoff enthaltende Osmiumfaden ist etwas elastischer als der reine Osmiumfaden, im Uebrigen jedoch nicht sonderlich von diesem verschieden. Die Gewinnung von Osmiumfäden mit einem Gehalte an anderen schwer flüchtigen Elementen, wie z. B. Zirkonium, gelingt leicht, wenn das Oxyd oder irgend ein Salz des zu legirenden Elementes für sich glühbeständig ist. — Der aus Zirkon-Osmium bestehende Faden ist fast silberweiss und in der Kälte von hoher Elasticität. Er ist in Weissglut biegsam und zwar in höherem Maasse als ein reiner Osmiumfaden. Im Vacuum oder stark reducirenden Gasen kann er bis zu hohen Temperaturen, ohne zu desintegriren oder sich zu deformiren, erhitzt werden. Eigenthümlich ist das hohe Widerstandsvermögen gegen chemische Agentien. Kochendes Wasser, kalte verdünnte Säuren greifen ihn nicht an. Dies

beweist, dass das Zirkonium sich mit Osmium völlig legirt hat. — Bei starkem Erhitzen an der Luft leuchtet der Faden in Folge der Verbrennung des Zirkoniums einen Moment in hellem Glanze auf. Wird durch Glühen in der Oxydationszone der Flamme auch das Osmium verbrannt, so bleibt ein dichtes Fäserchen von ZrO_2 zurück. In ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen Legirungen. Es ist selbstredend, dass diesen Legirungen andere Platinmetalle beigemengt sein können. — Der Leuchtfaden der Lampe kann auch aus Suboxyd mit mehr oder weniger Oxyd, bez. Metallgehalt und Osmium bestehen. Derselbe wird erhalten durch theilweise Reduction der Oxyd-Osmiumfäden oder durch theilweise Oxydation der Metall-Osmiumfäden. Dem Aeusseren nach zeigen diese Fäden einen nahezu metallischen Habitus. Sie scheinen völlig homogen zu sein. — Ihr Leitungsvermögen ist im Allgemeinen ein grösseres als das der Metall-Osmiumlegirungen, ohne dass der Natur der Sache nach eine bestimmte Grenze gezogen wäre. — Von allen Oxyden eignet sich zur Darstellung von Suboxyd-Osmiumfäden Thoroxyd am besten. Dieses Oxyd ganz oder theilweise zu vertreten, eignen sich mehr oder weniger auch Zirkonoxyd, Ytteriterden und ähnliche feuerbeständige Oxyde, deren Suboxyde in Verbindung mit Osmium glühbeständig sind und zwar für sich oder in Gemengen. Bei Anwendung des glühbeständigen Oxydes kann der Faden auch in Weissglut flüchtige oder auch schmelzbare Oxyde, z. B. Kalk, enthalten. Je grösser die Menge des völlig glühbeständigen Oxydes ist, desto fester wird das minder glühbeständige festgehalten. Von Vortheil wird die Beimischung solcher Oxyde dann, wenn sie die Leuchtfarbe und das Lichtemissionsvermögen des Fadens in Weissglut günstig beeinflussen; so scheint es, dass beispielsweise kalkhaltige Thoroxyd-Osmiumsfäden ein lebhafteres Lichtausstrahlungsvermögen besitzen, als die aus reinem Thoroxyd-Osmium bestehenden.

Osmiumglühlampe. Nach Scholz (J. Gasbel. 1901, 101) ist die Verwendung von metallischem Osmium als Glühfaden erst in letzter Zeit dadurch möglich geworden, dass es nunmehr gelungen ist, dasselbe in fadenförmigem Zustande zu erhalten. Die Lampen sollen 700 bis 1200 Brennstunden aushalten. Eine 20kerzige Osmiumlampe erfordert 24 Watt, eine gewöhnliche Glühlampe 68 Watt. Bisher wurden Osmiumlampen für Spannungen von 25 bis 50 Volt hergestellt. Da nun aber in den meisten elektrischen Centralen eine Spannung von 100 bis 220 Volt eingeführt ist, wird es nothwendig sein, um die Osmiumlampe an die gewöhnlichen elektrischen Kabelnetze anzuschliessen, mehrere solcher Lampen hinter einander zu schalten oder die Spannung des Stromes zu transformiren, in welchem Falle jede Lampe einzeln brennen kann.

Theorie der Nernstlampe bespricht J. Billitzer (Oesterr. Chemzg. 1901, 274). Jede Lichtquelle sendet ein Gemenge von Strahlen aus, deren Wellenlängen von einander verschieden, sich jedoch innerhalb bestimmter Grenzen bewegen; gelingt es, letztere gegen die Seite der kürzeren Wellen zu verschieben, so fällt naturgemäss ein grösserer Bruchtheil auf die Lichtstrahlen; und dass eine solche Verschiebung mit Zunahme der Temperatur zu erwarten ist, lehrt das Wien'sche Verschiebungsgesetz $\lambda_{max} = \frac{a}{T}$, wonach das Strahlungsmaximum der Sommer-Janke'schen Energiecurve $E = CT\lambda e^{\frac{5.\mu.\mu - C}{(\lambda T)\nu}}$ thatsächlich verschoben wird. — Als ein Mittel, höhere Temperaturen

zu erzielen, bot sich der elektrische Strom dar; zu Körpern, welche die Lichtaussendung bewirken, empfahl es sich, Metalloxyde zu wählen, die allein im glühenden Zustande luftbeständig sind, und, wegen ihres selectiven Emissionsvermögens, vor allem die Oxyde seltener Erden. Damit war freilich auch eine erhebliche technische Schwierigkeit gegeben: die genannten Oxyde leiten bekanntlich den elektrischen Strom bei Zimmertemperatur nicht, und müssen zu diesem Zwecke erst vorgewärmt werden. Der Strom wird vorerst durch eine Platinspirale aus 0,03 mm dickem Drahte geschickt, welche, in losen Windungen um den Leuchtkörper geführt, zu dessen Vorwärmung dient. Dem Leuchtkörper selbst wird die Form eines dünnen Stäbchens ertheilt, indem man feingekörntes Zirkonoxydpulver mit Zuschlägen versetzt und durch eine enge Oeffnung presst. Die Verbindung mit der Leitung wird durch angesetzte Platindrähte hergestellt, die Heizspirale, zur Erhöhung der Haltbarkeit, mit einer Thonerdemischung versteift und die ganze Vorrichtung zum Schutze gegen äussere Einflüsse mit einer Glaskugel umgeben. Schliesst man nun den Strom, so geräth vorerst die Platinspirale in Glut; man heizt den Stift vor, bis der Strom Durchgang durch ihn findet. In diesem Augenblicke schaltet sich die Heizvorrichtung automatisch aus und das Stäbchen leuchtet in rein weissem Glanze auf. Neuere Versuche haben im billigeren Silicium einen Ersatz für das Platin der Spirale finden lassen, doch wird noch angestrebt, den Uebelstand der Vorwärmung dadurch zu beseitigen, dass auch die Heizspirale genügendes Licht aussendet. — In den Stromkreis, den die Centralen liefern, eingeschaltet, würde eine solche Lampe sehr bald unbrauchbar werden. Diese Ströme sind nämlich nicht völlig constant, vielmehr schwankt ihre Intensität innerhalb gewisser Grenzen beständig um einen Mittelwerth; während dies nun für gewöhnliche Glühlampen nicht viel zu bedeuten hat, sind die Nernst'schen Glühstifte für solche Schwankungen sehr empfindlich, wie sich dies leicht aus der beträchtlichen Zunahme ihrer Leitfähigkeit mit der Temperaturerhöhung erklärt. Die nachfolgende Tabelle gibt die Leitfähigkeit in reciproken Ohm pro Centimeterwürfel für die Temperaturen von 600 bis 1100° an:

Temperatur:	600	700	800	900	1000	1100
Leitfähigkeit:	0,03	0,16	0,64	1,84	3,6	9,9 × 10,2

Bei einer Temperaturerhöhung um 100° steigt also die Leitfähigkeit beinahe auf das Dreifache an. — Nun nimmt die Joule'sche Wärme linear mit dem Widerstande, aber mit dem Quadrate der Stromintensität zu; die Aenderung der Leitfähigkeit mit Erhöhung der Stromintensität und damit der Temperatur bewirkt somit noch eine Verstärkung des Stromes, die ihrerseits wieder eine Erhöhung der Temperatur verursacht u. s. f.; ein frühes Durchbrennen der Stifte wäre die nothwendige Folge des Vorganges. Diesen Uebelstand zu paralysiren, muss dem Stifte daher noch ein Widerstand vorgeschaltet werden, dessen Leitfähigkeit durch die Erwärmung möglichst gleich und entgegengesetzt geändert wird; es wird als solcher zur Zeit ein feiner Platindraht verwendet,

dessen Widerstand, wie der aller Metalle, mit der Temperaturerhöhung wächst. — Die höchste specifische Helligkeit beträgt 10 bis 16 Kerzen auf 1 qmm. Bei normaler Belastung beträgt der specifische Verbrauch der Lampe 1,7 Watt pro HK, während eine gewöhnliche Glühlampe 3,5 Watt beansprucht. Höhere Belastung drückt zwar diesen Werth noch herab, ist aber wegen der ausserordentlichen Verminderung der Lebensdauer praktisch nicht angängig. Bei einer mittleren Belastung von 1,7 bis 1,73 Watt können die dünnsten Stifte bis 180 Stunden gebraucht werden, worauf sie durchbrennen, oder doch mit geringem Nutzeffecte weiterleuchten; dickere Stäbchen erreichen etwa die doppelte Lebensdauer. Diese noch immer sehr geringe Lebensdauer bildet den Hauptfehler der Nernstlampe. In ihrer letzten Construction wird er dadurch weniger empfindlich gemacht, dass man eine Anordnung traf, welche es gestattet, die Stifte auszuwechseln; immerhin wäre es sehr wünschenswerth, eine Mischung zu finden, welche haltbarere Stifte liefert. — Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur spricht für elektrolytische Leitung; dieselbe ist bei reinen Oxyden viel geringer, als bei Mischungen derselben, eine Erscheinung, die in völliger Analogie zum Verhalten flüssiger Elektrolyte steht. Beigemengte farbige Oxyde, wie Eisen- oder Ceroxyd, wandern deutlich sichtbar zur Kathode, Stifte aus Magnesia zeigen nach einiger Zeit Auswüchse an der Kathode, endlich sind polare Unterschiede bei Anwendung von Gleichstrom unverkennbar, indem die Kathode immer dunkler bleibt als die Anode. — Dass eine völlige Elektrolyse durch den Strom nicht eintritt, ist durch die ausserordentliche Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit bei den hohen Temperaturen zu erklären. Somit ist der Vorgang dahin bestimmt, dass sich an der Anode Sauerstoff abscheidet, ebensolcher an der Kathode gebunden wird und durch die Masse zurückdiffundirt. Ist dieser Schluss richtig, so muss eine Sauerstoffatmosphäre zum Functioniren der Glühstäbchen bei Anwendung von Gleichstrom nothwendig sein. Dies wird in der That durch den Versuch bestätigt, doch genügen hierzu schon so geringe Mengen Sauerstoff, wie sie durch Dissociation des Wassers aus Feuchtigkeitsspuren geliefert werden. Der Reststrom, welcher bei gewöhnlicher Temperatur als scheinbare Abweichung vom Faraday'schen Gesetze eine durchaus unbedeutende Rolle spielt, tritt bei hohen Temperaturen derart in den Vordergrund, dass er fast selbständig die Stromleitung übernimmt.

Die neue Osmiumlampe zielt auch darauf hin, eine möglichst hohe Temperatur zu erreichen und bringt zu diesem Zwecke das Metall in Anwendung, welches den höchsten Schmelzpunkt besitzt. Dieses in Form so feiner Drähte herzustellen, wie sie in der Lampe verwendet werden, war technisch eine hohe Leistung, die Verwendung eines Metalles, wegen seiner unmittelbaren Leitfähigkeit, die Herstellung des Vacuums wegen der Verminderung des Wärmeaustausches, endlich die viel höhere Lebensdauer, bedeuten ebenso viele Vortheile vor der Nernstlampe. Der Wattverbrauch der Osmiumlampe wird zu 1,5 pro HK an-

gegeben, ist dieser Werth genau, so bedeutet dies abermals eine Stromersparniss von etwa 10 Proc. Ein fundamentaler Vorzug der Nernstlampe besteht aber in der Anwendung hoher Spannungen, welche heute eine Grundbedingung für die allgemeine Verwendung einer Lampe bildet. Die Transformation des Stromes zum Einzelbetriebe, welchen die Osmiumlampe erfordert, ist ein entschiedener Nachtheil, für welchen das Hintereinanderschalten mehrerer Lampen keinen Ersatz bietet; denn Hintereinanderschalten kann man nur Lampen, deren Widerstände mathematisch gleich sind, wie sie die Technik kaum erzeugt; sonst wird immer die Lampe mit höherem Widerstande stärker belastet und brennt bald durch. — Sollte sich die ausserordentliche, zu 1000 Stunden angegebene Lebensdauer der Osmiumlampe bestätigen, so würde dies keine erhebliche Rolle spielen; doch ist auch die Hintereinanderschaltung auf specielle Fälle beschränkt. Gelingt es aber, Osmiumlampen für 100 bis 200 Volt zu billigen Preisen herzustellen, so dürften sie bei ihrer Stromersparniss von 60 Proc., der schönen Farbe ihres Lichtes und der Einfachheit ihrer Behandlung das Ideal einer Glühlampe vorstellen.

Beleuchtung in Schulen. K. Seggel und Eversbusch haben auf Veranlassung des bayerischen Ministeriums diese Frage begutachtet:

1. Auer'sches Glühlicht als indirecte Beleuchtung, und zwar in erster Linie a) als gemischt indirect mittels kegelförmiger Milchglasschirme, unter der Flamme angebracht und mit der weiten Oeffnung nach oben gerichtet (oberer Durchmesser 25, unterer 6, Höhe 12,5 cm) in Räumen, die mindestens 3 m Höhe haben. In zweiter Linie b) als rein indirecte mittels Metallreflectoren mit oben blank glänzender (polirter) oder weiss emaillirter Fläche (obere Oeffnung von 60 cm und Neigung von 22°) in Räumen, die nicht höher sind als 4 m. Die unter a) und b) angeführte Art der Beleuchtung ist die billigste, da die etwas grösseren Einrichtungskosten durch den geringen Gasconsum ersetzt werden und empfiehlt sich besonders da, wo schon Gasbeleuchtung besteht. Bei beiden Arten von Reflectoren ist 1 Auer-Licht auf 6 bis 12 qm Bodenfläche, je nach Verwendung des Raumes für feinere oder gröbere Arbeiten, für Zeichensäle oder Auditorien zu rechnen. Ausserdem ist die Zahl der Lampen noch abhängig vom vorhandenen Gasdruck. Der Beleuchtungskörper soll im Mittel 3 m (zwischen 2,5 und 3,5 m, je nach Höhe des Raumes) über dem Fussboden angebracht sein. Von Wichtigkeit ist ferner die richtige Vertheilung von Lampen.

2. Elektrisches Bogenlicht als indirecte Beleuchtung mittels grosser Metallreflectoren oder der neuen Schuckert'schen Bogenlichtlaternen. Die Beleuchtungsart gibt das intensivste, dem Tageslicht am meisten gleichkommende Licht und tritt an erste Stelle, wenn bei Anschluss an eine kräftige Centrale mit Wechselstrom gleichmässiges Brennen sichergestellt ist. Die Kosten der Einrichtung sind nicht höher als bei der erstangeführten Beleuchtungsart, und auch der Geldbetrag für den Gesammtconsum kein erheblich höherer, bei billigem elektrischen Strom unter Umständen sogar geringer. In sehr hohen Räumen (von 5 m und mehr Höhe) ist das elektrische Bogenlicht dem Auer'schen Glühlicht vorzuziehen. Erforderlich ist eine Lampe von 10 Ampère auf 40 qm Fläche; zwei Lampen von 6 Ampère auf 50 bis 60 qm Fläche. Das Bogenlicht erfordert sehr aufmerksame Bedienung.

3. Auer'sches Glühlicht in Form der directen Beleuchtung mit Augenschützern oder Schirmen empfiehlt sich in Räumen, welche nur zum Theil benutzt werden oder bei einer kleineren Anzahl von Schülern, ferner da, wo nach Gypsmodellen gearbeitet wird.

4. Das elektrische Glühlicht in Form der directen Beleuchtung kann Anwendung finden unter gleichen Verhältnissen wie das Auer'sche Glühlicht bei 3, steht hinter demselben aber zurück, da es sich dem Tageslichte weniger nähert als dieses und etwas mehr Wärmestrahlung hat, namentlich aber, weil es ganz erheblich theurer ist als das Auerlicht. Dagegen empfiehlt sich das elektrische Glühlicht gegenüber dem Auer'schen dadurch, dass es die Temperatur des Raumes nicht erhöht, die Luft nicht verschlechtert und am leichtesten zu bedienen ist. Die ersteren beiden Vorzüge hat auch das elekrische Bogenlicht vor dem Auerlicht in indirecter Anwendung. Letzteres erfordert daher gegenüber dem elektrischen Lichte häufigere Lüftung der Räume.

Das mechanische Aequivalent des Lichtes bespricht C. Hering (Elektr. World 1901, 631), besonders Versuche von Thomsen und Tumlirz (J. Gasbel. 1901, 760). J. Thomsen bediente sich einer Wallrathkerze, welche 8,2 g Wallrath die Stunde verbrauchte. Die Wirkung der Strahlung auf eine Thermosäule wurde verglichen mit der einer Glaskugel, welche Wasser von 50° enthielt. Nach der Berechnung von Tumlirz führen die Thomsen'schen Versuche zu dem Resultat, dass die Lichtenergie, welche im horizontalen Abstand von 1 m, vom Flammenmittelpunkt aus gemessen, auf eine verticale Fläche von 1 qc auffällt, pro Secunde $5{,}6 \cdot 10^{-7}$ Grammcal. oder rund $2{,}32 \cdot 10^{-6}$ Watt beträgt. — In einer dritten Arbeit maass Tumlirz mittels eines Luftthermometers zuerst die totale Strahlung der Amylacetatlampe und dann durch das Thermoelement die Wärmestrahlen allein, so dass damit also noch das Verhältniss der Lichtemission zu totaler Strahlung gegeben ist. Darnach wäre die Lichtenergie, welche in der horizontalen Richtung emittirt wird, im räumlichen Einheitswinkel 0,00361 Grammcal. die Secunde. Für eine verticale Ebene von 1 qc im Abstand 1 m von der Flammenmitte erzielt also die Hefnerlampe $361 \cdot 10^{-9}$ Grammcal. die Secunde. — Rechnet man den letztgenannten Werth von Tumlirz um, so ergeben sich $2{,}01 \cdot 10^{-9}$ engl. Pf. oder $1{,}50 \cdot 10^{-6}$ Watt. Es würde darnach ein Zimmer von $12 \times 15 \times 9$ Fuss, welches derart beleuchtet ist, dass die Intensität an den Wänden, der Decke und dem Boden 19 Kerzen beträgt, was genügt, um sehr feinen Druck lesen zu können, nur 11,8 Watt für Licht verbrauchen, wenn das mechanische Lichtäquivalent einem Wirkungsgrad von 100 Proc. der Energie-Umsetzung entspräche, das heisst im Ganzen weniger als $^1/_4$ des Effectverbrauchs einer 16kerzigen Glühlampe. — Aus der Energie an den beleuchteten Flächen kann man auf die Energie in der Flamme selbst schliessen und erhält so unter Benutzung der Tumlirz'schen Werthe die Zahl von rund 4000 Kerzen (sphärisch) für 1 Pf. und etwa 8000 Kerzen hemisphärisch. Es wäre demgemäss der maximale Wirkungsgrad 0,188 Watt pro sphärische Kerze oder 5,3 Kerzen pro Watt. Unter der Annahme, dass der specifische Verbrauch einer Bogenlampe, bezogen auf die mittlere sphärische Kerzenstärke, 1 Watt pro Kerze beträgt, ergibt sich nach dem Tumlirz'schen Werth ein Wirkungsgrad von 19 Proc.; für die Nernstlampe (zu 1,5 Watt pro Kerze) 13 Proc.; für die Glühlampe (zu 2,5 oder 3 Watt pro Kerze) 7,5 oder 6,3 Proc. — Tumlirz rechnet aus, dass durch die Pupille im Auge, deren Durchmesser zu 3 mm angenommen wird, bei 1 m Abstand von der Normalkerze, secundlich eine Energie in Form von Licht eintritt, welche so gering ist, dass es 1 Jahr und 89 Tage dauern würde, um 1 g Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen.

Wassergas, Mischgas, Generatorgas.

Das Verfahren zur ununterbrochenen Erzeugung von Wassergas-Mischgas nach E. Besemfelder (D. R. P. Nr. 115 070) besteht darin, dass ein ununterbrochener Strom kohlenstoffhaltigen Materials selbstthätig durch einen Entgaser von zur Entgasung des Materials genügender Länge in entsprechender Schnelligkeit hindurchgeführt wird. Das während seines Durchganges durch den Entgaser allmäh-

lich entgaste Material wird in ein Verbindungselement selbstthätig und ununterbrochen ausgetragen und durch eine mit dem Verbindungselement verbundene Vertheilungsvorrichtung sofort selbstthätig und ununterbrochen auf eine Anzahl Wassergaserzeuger vertheilt. Das Verfahren liefert einen ununterbrochenen Strom gleichmässig zusammengesetzten Mischgases. Zu diesem Zweck müssen so viele Wassergaserzeuger mit dem Entgaser verbunden sein, dass ein ununterbrochener Strom Wassergas sich mit dem in Folge der ununterbrochenen Entgasung völlig gleichmässigen Leuchtgas mischen, gleichzeitig durch seine mitgeführte Wärme eine ununterbrochene Innenheizung des seine Oberfläche stets erneuernden Entgasungsgutes bewirken kann. Eine mit der Vertheilvorrichtung im Verbindungselement verbundene und mit ihr in Thätigkeit gesetzte Schieberplatte schliesst den jeweils warmblasenden Erzeuger von dem zugeführten glühenden Koks selbstthätig ab und weist gleichzeitig dem Abgase durch eine unterhalb der Vertheilvorrichtung befindliche gemeinsame Sammelkammer und ein Abzugsrohr mit Flugstaubabscheidung den Weg zur Aussenheizung des Entgasers durch die mitgeführte Wärme. Dieser selbstthätige Abschluss des Abgases vom Wege des Wassergases soll werthvoll sein, da auf diese Weise eine Verunreinigung des Nutzgases sicherer als durch den zuverlässigsten Arbeiter vermieden wird. (Vgl. J. Gasbel. 1901, 667.)

Erzeugung stickstoffarmer Heizgase aus kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen. Wird nach E. Blass (D. R. P. Nr. 119 029), wie es nach dem Hauptpatent (J. 1900, 81) geschieht, der Dampf bez. das Gasdampfgemisch unten an der heissesten Stelle, welche der Windzuführung am nächsten liegt, in die Kokssäule eingeführt, so wird die unten aufgespeicherte Wärmemenge zur Erwärmung und Zersetzung der Destillationsgase und zur Vorwärmung des Dampfes bis auf seine Zersetzungstemperatur verwendet, während die oberen, minder heissen, daher minder wirksamen Schichten erst der Dampfzersetzung bez. der Wassergaserzeugung dienen. In Folge dessen werden die unteren Schichten an der Dampfzersetzung überhaupt nicht theilnehmen und die Temperatur der gesammten Kokssäule wird sehr bald unter 1000° sinken, wodurch die Gasperiode verkürzt und die Gasausbeute verringert wird. Diese Uebelstände werden nach dem vorliegenden Verfahren dadurch gehoben, dass das Gas bez. das Gasdampfgemisch zwischen Kohle und Koks eintritt und das erzeugte Gas an der kältesten Stelle der Brennstoffsäule austritt, so dass hierdurch ein Kaltblasen unmöglich gemacht werden soll. An der Eintrittsstelle des Gases in die Brennstoffsäule hat die letztere eine Temperatur unter 1000°, so dass sie nicht direct für die Zersetzung des Wasserdampfes in Frage kommt [1]) und die Einführung des Dampfes an dieser Stelle, ohne üble Folgen zu bewirken, eine Abkühlung dieser Schichten nach sich ziehen kann. Der Dampf wird gerade hier bis zur Zersetzungstemperatur vor-

1) Vgl. jedoch F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 202.

gewärmt, ohne dass eine Condensation stattfindet, so dass es also nur noch einer kleinen Wärmezufuhr bedarf, welche der für die Wassergaserzeugung wirksame Theil der Kokssäule hergibt, um die Zersetzung zu bewirken; es wird also nach dem neuen Verfahren eine verlängerte Gasperiode und grössere Gasausbeute erzielt. Es wird hierbei erreicht, dass der Weg, den der Dampf zu seiner Zersetzung zurückzulegen hat, sehr lang ist, während für den Wind zum Warmblasen der gesammten Koksmenge nur die halbe Länge der für die Wassergaserzeugung wirksamen Höhe der Kokssäule in Betracht kommt; hierdurch wird gerade eine grosse Gasausbeute und ausserdem der grosse Vortheil erzielt, dass das Warmblasen in sehr kurzer Zeit und in wirthschaftlich sehr günstigen Verhältnissen vor sich geht. — Der zu diesem Verfahren verwendete Apparat unterscheidet sich von dem a. a. O. beschriebenen dadurch, dass zwei Gaserzeuger von der beschriebenen Bauart neben einander angeordnet und über dem Roste mit einander verbunden sind. Das Gas bez. das Gasdampfgemisch tritt stets zwischen Koks und Kohle in den ersten Gaserzeuger ein.

Um ein an Methan reiches, stickstoffarmes Heizgas zu erzeugen, werden nach Blass (D. R. P. Nr. 119 232) die während der Gaseperiode oberhalb des frischen Brennstoffes abgesaugten Destillationserzeugnisse erst in einer gewissen Höhe der glühenden Kokssäule in diese letztere eingeführt, um die Zersetzung des in den Destillationsgasen in grossen Mengen enthaltenen Methans zu vermeiden. Der zur Wassergaserzeugung benöthigte Dampf muss wie bisher die Kokssäule in ihrer ganzen Höhe durchstreichen. Die Luft zum „Warmblasen" wird durch ein besonderes Rohr Z (Fig. 78) eingeführt. Nach dem Warmblasen wird der Ventilator X zum Absaugen der Destillationsgase in Bewegung gesetzt und zugleich wird bei D Dampf zugeführt. Die Destillationserzeugnisse werden in gewisser Höhe der Kokssäule über dem Rost in den glühenden Koks eingeführt, wo sie, das Methan ausgenommen, in einfachere Bestandtheile zerfallen, sich erhitzen und mit dem durch den Dampf erzeugten Wassergas die frische Kohle durchströmen und destilliren. Die Temperatur der oberen Schichten der Kokssäule, welche naturgemäss minder heiss sind als die unteren, reicht zwar aus, die schweren Kohlenwasserstoffe des umlaufenden Gas-

Fig. 78.

gemisches zu zersetzen, genügt aber nicht, auch in Folge der geringen Schichthöhe, welche die Destillationserzeugnisse zu durchstreichen haben, das Methan zu zersetzen. — Ist die Temperatur der Koksäule so weit gesunken, dass der Dampf nicht mehr genügend zersetzt wird, so wird die Dampfzufuhr unterbrochen, aber der Ventilator bleibt in Thätigkeit. Hiermit beginnt der Kreislauf des Gasgemisches, aber ohne Zufuhr von Dampf, bis zur vollständigen Verkokung des frischen Brennmaterials. Ein Kaltblasen der gesammten Koksmasse ist ausgeschlossen, da es nur die oberen Schichten sind, welche durch den umlaufenden Gasstrom abgekühlt werden. Das bei *R* als Ueberschuss austretende Gas ist Wassergas mit Methan. — Für den Fall, dass ein Gemisch von Wassergas und Leuchtgas erzeugt werden soll, wird der jeweilige Ueberschuss bei *J* abgeführt, wobei auch das an dieser Stelle austretende Gas viel Methan enthält.

Die Herstellung von möglichst stickstoff- und kohlensäurefreiem Wasser- oder Halbwassergas geschieht nach C. Westphal (D. R. P. Nr. 120 600) durch abwechselndes oder gemeinsames, stets in derselben Richtung von unten nach oben erfolgendes Durchblasen oder Durchsaugen von Luft und Dampf durch den aus einem von aussen im Gegenstrom beheizten Entgasungsraum in den Vergasungsraum nachsinkenden Brennstoff. Die Gegenstromheizung des Entgasungsraumes erfolgt ununterbrochen durch Verbrennen eines Theiles der erzeugten Gase mit vorgewärmter Luft. Der Entgasungsraum *k* (Fig. 79 u. 80) ist umgeben mit Heizkanälen *g*, von denen aus die im Entgasungsschacht herabsinkenden Brennstoffe ununterbrochen durch die beim Heissblasen und einen Theil der beim Gasmachen erzeugten Gase geheizt

Fig. 79.

werden. Der Vergasungsraum ist mit Dampfkesseln mit senkrechten glatten Wänden zur Verhinderung des Schlackenansatzes umgeben. Auf der Grenze zwischen dem Ent- und Vergasungsraum befinden sich unterhalb der Heizkanäle *g* die wagrechten Kanäle *h* zur Aufnahme der sowohl aus der Vergasung, wie auch Entgasung entstehenden angesogenen Gase, welche letztere einschliesslich der im Brennstoff etwa enthaltenen Wasserdämpfe, um in die Gasauffangkanäle zu gelangen, die glühendsten unteren

Brennstoffschichten im Entgasungsschacht durchstreichen müssen und so in Wasserstoff und Kohlenoxydgas zersetzt werden. Wenn vortheilhaft zu verwenden, können aber die schweren Kohlenwasserstoffe auch in oberen abschliessenden Sammelkanälen *i* aufgefangen und besonders abgeleitet werden. Unmittelbar über den Gasauffangkanälen liegen die Gasverbrennungskanäle g^1. In dieselben tritt das beim Heissblasen erzeugte Kohlenoxydgas sowie ein Theil des Wassergases durch einen regelbaren Schieber zwischen Verbrennungskanälen g^1 und Gasauffangkanälen *h* an einem Ende des letzteren und verbrennt darin mit Luft, welche an der Asche in dieselbe durchziehenden Kanälen *f* vorgewärmt ist. Das Nutzwassergas aber tritt durch Klappen oder Schieber am anderen Ende der Gasauffangkanäle heraus. Luft und Wasser treten unterhalb von Dampfkesseln, zwischen denen die Vergasung erfolgt, durch die Kanäle *c* in den Vergasungsraum. Der Brennstoff wird durch Luftschleussen bekannter Construction oben in den Entgasungsraum eingeführt, die Asche und Schlacke unten aus Kanälen gezogen, die auf der Ofensohle unter den Dampfkesseln belegen, gedeckelt, aber seitlich gegen den Aschenraum geöffnet sind, und in welche Asche und Schlacke in Böschungen hineinrutschen. Die die einzelnen Vergasungsräume trennenden Dampfkessel erfüllen gleichzeitig drei Zwecke: Den Dampf zur Zersetzung an dem glühenden Brennstoff, ferner zum Betrieb des Dampfstrahlgebläses zu liefern und die Schlacke am Ansatz an den Wänden des Vergasungsraumes zu hindern. Noch ist einer Einrichtung Erwähnung zu thun, die nur durch die lange und schmale Form des Ofens ermöglicht wird. Im Fall der Vergasungsraum in Folge irgend eines Vorkommnisses ausgeräumt werden muss durch luftdichte Thüren an den Schmalseiten des Vergasungsraumes, kann der Brennstoff im Entgasungsraum durch einen Schieber oberhalb der Dampfkessel abgefangen werden. Bei den bisherigen Rundöfen ist dies nicht möglich, und es muss der ganze Ofen einschliesslich des unvergasten Brennstoffes ausgeräumt werden. Bei den gebräuchlichen Halbwassergasöfen muss dies in der Regel alle 6 Stunden erfolgen mit Verlusten an Zeit, Brennstoff und Wärme. Die länglich schmale Form ermöglicht auch eine vortheilhaftere Vergrösserung im Bedarfsfalle durch Anbau neuer Schächte gegenüber Rundöfen, die eine solche Vergrösserung nur durch Vermehrung ihrer

Fig. 80.

Anzahl gestatten. Eine grössere Anzahl von Rundöfen besitzt aber eine weit grössere Wärme ausstrahlende Oberfläche als ein zusammengebauter Ofen des vorliegenden Systems.

Die Wassergasanlage der Stadt Pforzheim nach Dellwik-Fleischer ist für eine Tagesleistung von 12 000 cbm erbaut. Das Gas wird mit Benzol carburirt mit der vierfachen Menge Kohlengas gemischt (J. Gasbel. 1901, 706).

Wassergas. Nach J. Bueb (J. Gasbel. 1901, 393) ergab sich bei der Inbetriebsetzung des in Erfurt neuerbauten Dellwikapparates bald eine Reihe so grosser Mängel, dass man nicht in der Lage war, den Apparat ohne Vornahme gründlicher Verbesserungen dem laufenden Betriebe zu übergeben. Erst als im Laufe des Sommers 1900 die Deutsche Wassergas-Beleuchtungs-Gesellschaft die ganzen Umstellvorrichtungen durch eine andere Construction ersetzt hatte, konnte am 1. Okt. 1900 der Apparat in den laufenden Betrieb der Gasanstalt in Erfurt genommen werden; und seit dieser Zeit steht er in ununterbrochenem, regelmässigem Betriebe. — Es wird in Erfurt mit Warmblaseperioden von $1^1/_2$ Minuten und Gasungsperioden von $7^1/_2$ Minuten gearbeitet. Bei dieser Arbeitsweise beträgt die Wassergaserzeugung die Stunde etwa 400 cbm und wird in jeder $7^1/_2$minutlichen Gasungsperiode etwa 60 cbm Wassergas producirt. Während der $1^1/_2$minutlichen Warmblaseperiode beträgt der Kohlensäuregehalt der Abgase im Mittel 17 Proc. Alle 12 Stunden wird der Generator gründlich abgeschlackt, was ungefähr $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. — Der zur Vergasung kommende Koks entstammt westfälischer Kohle und hat einen Aschengehalt von 11 bis 13 Proc. Es wird darauf Bedacht genommen, dass derselbe möglichst trocken in den Generator gelangt. Sämmtlicher in der Wassergasanlage, sowohl im Generator wie in der Locomobile, verbrauchter Koks wird durch Abwiegen controlirt. Ebenso muss das erzeugte Wassergas, ehe es zum Steinkohlengas zugesetzt wird, durch eine Gasuhr ziehen, so dass auch hier eine sichere Controle stattfindet. Die sechsmonatlichen Aufzeichnungen ergaben:

Monat	Wassergaserzeugung				Benzolverbrauch für 1 cbm Wassergas
	cbm	für 100 k Koks	Betriebsstunden für 1 Tag	durchschnittl. Production für die Arbeitsstunde	
1900		cbm		cbm	
October	119 500	101,5	$12^1/_3$	313	92,0 g
November	136 250	99,8	11,4	399	61,6 „
December	150 790	110,4	11,9	408	58,7 „
1901					
Januar	157 810	109,2	12,6	402,6	59,0 „
Februar	131 980	106,7	11,6	407	59,0 „
März	129 520	101,3	10,2	409	53,0 „

Ein Ausbeuteversuch, welcher von der Wassergasgesellschaft selbst in Erfurt am 8. und 9. Januar vorgenommen wurde, bei welchem Versuche die Wassergasanlage voll belastet 24 Stunden hindurch arbeitete und das überschüssige Gas in die Luft gelassen wurde, ergab folgende Resultate: Es wurden in 24 Stunden 6378 cbm Wassergas producirt; dazu wurden verbraucht im Generator 3740 k Koks und unter der Locomobile 830 k Koks, so dass insgesammt zu den erwähnten 6378 cbm Wassergas 4570 k Koks erforderlich waren, oder für 100 k Koks eine Erzeugung von 140 cbm Wassergas stattfand. Der bei dem Versuch verwandte Koks hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	2,77 Proc.
Verbrennbare Substanz . .	84,65
Asche	12,58

Diese Ausbeuteziffer von 140 cbm für 100 k Koks mit 12,5 Proc. Asche ist die praktisch erreichbare Maximalausbeutezahl überhaupt. — Im Gasanstaltsbetrieb mit seinen natürlichen Schwankungen wird man bei richtig dimensionirtem Generator aber mit einer höheren Ausbeuteziffer wie 125 cbm für 100 k Koks mit 12 Proc. Asche nicht rechnen dürfen. — Das erzeugte Wassergas wird in Erfurt nach seiner Abkühlung dem Leuchtgase direct hinter der Vorlage in dem allgemeinen Sammelrohr zugesetzt, und diese Art des Zusetzens von Wassergas zum Leuchtgase hat, wo sie aus betriebstechnischen Gründen möglich ist, unbedingt grosse Vorzüge und kann nur empfohlen werden. Es tritt eine intensive Mischung des Wassergases mit dem Leuchtgase ein, wobei gleichzeitig eine Abkühlung des Leuchtgases durch das kalte Wassergas stattfindet. Das Wassergas nimmt dabei flüchtige Theerdämpfe aus dem Rohgase auf und setzt auf der anderen Seite mitgerissene Kieselsäure in der Condensation mit dem Kohlengastheer ab. — Die Leuchtkraftaufbesserung des Mischgases geschieht vor dem Eintritt desselben in die grosse Betriebsgasuhr mittels Benzol. Die in Erfurt verlangte contractliche Lichtstärke beträgt 17,1 HK, gemessen im Argandbrenner bei einem stündlichen Verbrauch von 150 *l* Gas. Die Lichtstärken werden in Erfurt derart gehalten, dass in dem Photometerzimmer des 1,5 km von der Gasanstalt entfernt gelegenen Centralbureaus zwischen 17 und 18 HK jeweils vorhanden sind. Zur Aufbesserung auf die erwähnten Lichtstärken gebrauchte man im Oktober, also dem Eröffnungsmonat der Wassergasanlage, erheblich mehr Benzol wie in den folgenden Monaten. Jetzt kommt man mit 60 g 90proc. Benzol pro cbm dem Leuchtgase zugesetzten reinen Wassergas aus. — Die Bedienung der Wassergasanlage erfolgt pro Schicht durch 3 Mann. Der eine Mann hat in der Hauptsache den Generator zu bedienen, das Umstellen der Schieber zu besorgen und dem Maschinisten die Ordres für An- und Abstellen des Gebläses zu geben. Der zweite Mann dient als Hilfsarbeiter und hat für die Herbeischaffung des Koks und für die Verwiegung desselben zu sorgen, ausserdem hilft derselbe beim Schlacken mit. Der dritte Mann bedient den Kessel der Locomobile und setzt die Gebläsemaschine in und ausser Be-

trieb. Der Wasserverbrauch in der Wassergasanlage stellt sich auf 8 *l* pro cbm Wassergas. — Folgender Berechnung der Herstellungskosten pro cbm Wassergas sind folgende Einheitspreise zu Grunde gelegt:

		für 1 cbm Wassergas
Werth von 100 k Koks	2,50 Mk.	2,45 Pfg.
Werth von 100 k Benzol loco Gasanstalt .	29,00 „	1,75 „
Arbeitslohn für 1 Schicht einschliessl. Oelverbrauch für Maschinen	3,57 „	0,57 „
Wasser für 1 cbm	0,13 „	0,07 „
Reparaturen		0,22 „
Gasmotor für Aufzug		0,05 „

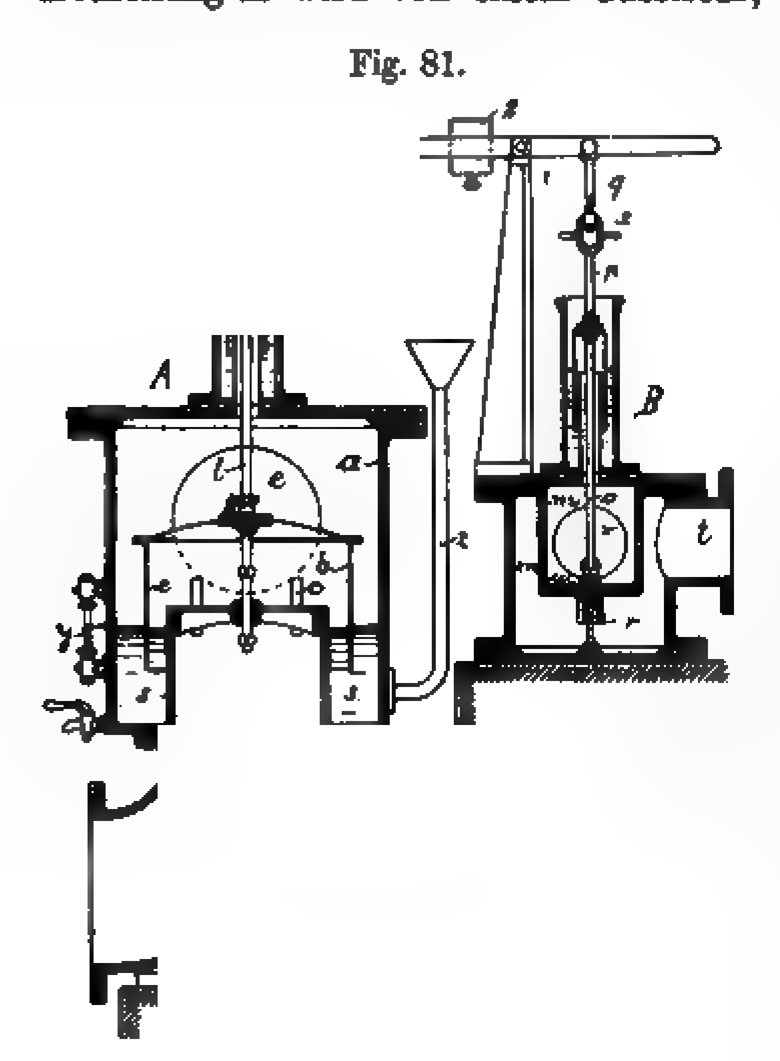
Auf Grund dieser Zahlen kommt man pro cbm mit Benzol carburirten Wassergases auf einen Preis von 5,11 Pfg. Diese Zahl gibt die reinen Betriebskosten von 1 cbm gekühlten, carburirten, aber noch ungereinigten Wassergases. Nicht enthalten in dieser Zahl sind die Kosten für Saläre und Generalunkosten, Laternenwärterlöhne und Beleuchtungsunkosten; ebenfalls nicht enthalten in dieser Zahl sind die Kosten für Verzinsung und Amortisation der Anlage und des Rohrnetzes. Es geht aus der Zusammenstellung hervor, dass von einer wirthschaftlichen Ueberlegenheit des carburirten Wassergases über das Leuchtgas im Allgemeinen nicht gesprochen werden kann. Die Frage, ob eine Gasanstalt sich zum Bau einer Wassergasanlage entschliessen soll oder nicht, ist eine rein locale und hängt von den verschiedenen Factoren ab. Mit dem Sinken der Kokspreise und mit dem erschwerten Absatz für Koks steigen natürlich die Chancen einer Wassergasanlage. Da, wo eine Gasanstalt an der Grenze ihrer Ofenleistungsfähigkeit angekommen ist, kann sie sich durch Errichtung einer Wassergasanlage, welche ja einen relativ beschränkten Platz einnimmt, noch mehrere Jahre hinhalten und bis zu 30 Proc. ihres Gasbedarfes durch Wassergas ersetzen. Für die Gasanstalten mit grossem Fabrikverbrauch bildet die Wassergasanlage einen sehr willkommenen Ausgleichsfactor in der schwankenden Gasproduction, wie überhaupt durch eine Wassergasanlage unzweifelhaft das Ofenunterhaltungsconto nicht unwesentlich reducirt wird, da man die Leuchtgasöfen gleichmässiger in Betrieb lassen kann, während die Wassergasanlage sich leichter den Schwankungen des Consums anpassen lässt. Die Erfahrungen in Erfurt haben gezeigt, dass man ohne irgend welche Nachtheile für die Consumenten einerseits oder für die Gasanstalt andererseits zum Leuchtgase bis zu 30 Proc. mit Benzol carburirtes Wassergas zusetzen kann, wenn man darauf Bedacht nimmt, dass die Mischung beider Gasarten eine durchaus gleichmässige ist, bevor das Gas in die Stadt gelangt. Einen höheren Zusatz zu geben als 30 Proc., ist nicht zu empfehlen, da dadurch die specifischen Gewichtsverhältnisse des Mischgases zu sehr abweichende von dem jetzigen Leuchtgase werden. Die Heizkraft des Mischgases wurde bei dem genannten Benzolzusatz und bei der Zuführung des Wassergases direct hinter den Vorlagen zu etwa 5000 w festgestellt. Seine Leuchtkraft im Auerbrenner stellt sich noch etwas günstiger wie beim gewöhnlichen Kohlengase, so dass hier die Lichtconsumenten durch

das Mischgas einen, wenn auch nicht grossen Vortheil haben. Der Kohlenoxydgehalt des Mischgases beträgt selbst beim Zusatz von 30 Proc. Wassergas und bei Verwendung von westfälischer Kohle nicht über 15 Proc. Hierbei sei erwähnt, dass behördlicherseits in Erfurt nur ein Maximalkohlenoxydgehalt von 15 Proc. gestattet ist. Zufälliger Weise kommt man bei Verwendung von westfälischer Kohle und einem Zusatz von 30 Proc. Wassergas nicht über diese Maximalgrenze. Nach den behördlichen Vorschriften wäre es beispielsweise ganz unmöglich, mit auch nur kleinen Wassergaszusätzen zu arbeiten, wenn man in Erfurt reine oberschlesische Kohle vergasen würde, denn schon das gewöhnliche, unvermischte Leuchtgas hat, wenn es z. B. ausschliesslich aus oberschlesischer Kohle (Königin Luise) hergestellt wird, bereits einen Kohlenoxydgehalt von 13 bis 14 Proc., während das Gas aus westfälischer Kohle nur 6 bis 7 Proc. Kohlenoxyd besitzt.

Mischregler für zwei Gase der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 117473). Die bisher angewendeten Mischregler, welche den Zweck haben, einen Gas- oder Luftstrom von wechselnder Stärke mit einem anderen Gas- oder Luftstrom (oder auch einer Flüssigkeit) in stets gleichbleibendem Mengenverhältniss zusammenzuführen, benutzen als regelnden Bestandtheil eine mit Schlitzen versehene, in eine Absperrflüssigkeit tauchende freischwebende Glocke, die durch den veränderlichen Gas- oder Luftstrom im Verhältniss der Durchgangsmenge des Gases auf- und abbewegt wird. Unter der Glocke wirkt nun diese Auf- und Abwärtsbewegung regelnd auf ein Ventil oder einen Schieber so, dass hierdurch die Zuflussmenge in dem gewünschten gleichbleibenden Verhältnisse zugeführt wird. Solche Mischregler lassen ein Mischen nur innerhalb des Apparates zu. Ein derartiges Mischverfahren ist aus Zweckmässigkeitsgründen nicht immer durchführbar. Bei der Mischung von Leuchtgas mit Wassergas leitet man z. B. zweckmässig das letztere in das heisse, eben aus der Retorte kommende Steinkohlengas, welches, da es noch mit Theer- und Benzoldämpfen gesättigt ist, carburirend auf das Wassergas einwirkt, wodurch erhebliche Ersparnisse bei der späteren Aufbesserung der Leuchtkraft erzielt werden. Wollte man nun bei diesem Verfahren das ungekühlte und ungereinigte Steinkohlengas zur Regelung des Mischungsverhältnisses durch einen Mischregler bisheriger Construction leiten bez. die Mischung in demselben vornehmen, so würde der Apparat durch die Theerausscheidungen bald verunreinigt werden und versagen. Besagtes Verfahren ist daher nur dann möglich, wenn zur Regelung des Mischverhältnisses das bereits gekühlte und gereinigte, theerfreie Gas verwendet wird. Hieraus ergibt sich eine Theilung des Apparates in eine regelnde und eine gesonderte geregelte Abtheilung, wodurch ermöglicht wird, den durch das gereinigte Leuchtgas im gewünschten Mischungsverhältniss geregelten Wasserstrom an beliebiger Stelle ausserhalb des Mischreglers in den regelnden Gasstrom einzuführen. Im vorliegenden Falle geschieht dies zweckmässig im Sammelrohr dicht hinter der Vor-

lage. Einen solchen für das beschriebene Carburirverfahren geeigneten Mischregler zeigt Fig. 81. Der Mischregler besteht aus einer regelnden Abtheilung *A* und einer geregelten Abtheilung *B*; beide Abtheilungen sind durch einen um *i* schwingenden Hebel *k* verbunden. Die regelnde Abtheilung *A* wird von einem Gasstrom, dessen Stärke von gewissen Verhältnissen abhängig ist, durchströmt, die geregelte Abtheilung lässt durch den Ausflussstutzen nur so viel von dem beizumengenden Gas austreten, als das Mischungsverhältniss erfordert. Die beiden Gasarten werden an beliebiger Stelle ausserhalb der Abtheilungen *A* und *B* zusammengeführt. Die regelnde Abtheilung *A* besteht aus einem Gefäss *a* mit Gaseingang *d* und Gasausgang *e*. In dem Gehäuse kann sich eine in eine Sperrflüssigkeit *s* tauchende Glocke *b* auf- und abbewegen, so dass im Glockenmantel befindliche Schlitze *c* dem der Glocke von unten zugeführten Gas den Durchgang unter einem gewissen Druckverlust freilassen, bez. wird das die Glocke durchströmende Gas diese so weit heben, dass das letztere stets unter demselben Druckverlust bez. mit derselben Geschwindigkeit durch die Schlitze *c* hindurchströmt. Der Grösse der Gasmenge, welche der Glocke zugeführt wird, wird daher die Höhenlage der Glocke *b* entsprechen; bei grösseren Gasmengen wird sie höher über der Sperrflüssigkeit schweben, bei kleineren Gasmengen wird sie tiefer stehen. Die Grösse des Druckverlustes oder des Unterschiedes in dem Druck innerhalb und ausserhalb der Glocke wird durch Belastung oder Entlastung des Glockengewichtes geregelt; im vorliegenden Falle wird der Ausgleich durch ein am oberen Hebel *k* angebrachtes Laufgewicht, welches auf der Schiene *l* verschoben werden kann, hergestellt. — Die geregelte Abtheilung *B* besteht aus einem Doppelgefäss *m m*, welchem bei *t* das Gas zugeführt wird, von welchem eine entsprechende Menge dem die regelnde Abtheilung *A* durchströmenden Gas beigemengt werden soll und einem Ventil *r*, welches mittels der Stangen *o p q* an dem Verbindungshebel *k* aufgehängt ist. Dasselbe schwebt in einer Oeffnung des Gehäuses *m*, so dass eine ringförmige Fläche *u* für den

Fig. 81.

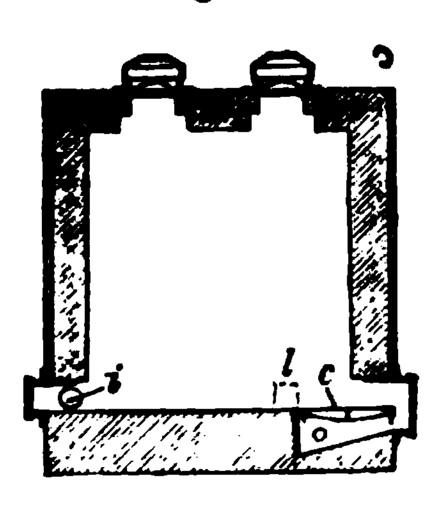


Durchgang des beizumengenden Gases freigelassen ist; letzteres verlässt durch *v* den Regler, um alsdann an beliebiger Stelle in den regelnden Gasstrom eingeleitet zu werden. Die Durchgangsstellen der Aufhängestangen *l* und *o* durch die Deckel des Gehäuses *a* und *m* sind durch Wasserverschlüsse reibungslos abgedichtet. — In der regelnden Abtheilung *A* bestimmt die Grösse der die Glocke *b* durchströmenden Gasmenge und der Unterschied des Druckes innerhalb und ausserhalb der Glocke *b* die Höhenlage der Glocke *b* und somit auch die Stellung des Ventils *r* in der Oeffnung *u* der geregelten Abtheilung *B*, während in dieser die Grösse der ringförmigen Oeffnung *u* und die Grösse des Druckunterschiedes vor und hinter dem Ventil *r* die Durchflussmenge des beizumengenden Gases regelt. Das Wasserstandsglas *y* lässt die richtige Höhe des Standes der Sperrflüssigkeit *s* erkennen; durch das Rohr *z* wird das eventuell Fehlende an Sperrflüssigkeit ergänzt. Das Schloss *x* dient zur Einstellung des Ventils *r* mit der Hand.

Regelung der Dampf- und Luftzufuhr für Mischgaserzeuger. Nach M. Taylor (D. R. P. Nr. 118207) ist in der Verbrauchsleitung ein Beutel mit elastischen Wänden angebracht. Von demselben werden mittels Hebelübertragung zwei Ventile gesteuert. Bei zu starker Gaserzeugung hemmt das eine die Dampfzufuhr, während das andere sich öffnet und dadurch ein Zurückströmen des Gases aus der Verbrauchsleitung in den Gaserzeuger verursacht.

Gaserzeuger von J. E. Dowson (D. R. P. Nr. 118161). Dem wagrechten, an einer Seite angebrachten Rost *c* (Fig. 82) gegenüber liegt die Gasaustrittsöffnung *i* in nahezu derselben wagrechten Ebene, so dass das mittels eines Gebläses aus dem Aschenfall durch den Rost eingetriebene Gemisch von Dampf und Luft oder Luft allein beim Eintritt in den Gaserzeuger zunächst aufwärts und nachher wagrecht oder geneigt der Austrittsöffnung *i* zugeführt wird. Hinter dem Rost *c* kann eine Feuerbrücke *l* angeordnet sein, um die Gase zu zwingen, ihren Weg zunächst aufwärts zu nehmen, bevor sie zu der Austrittsöffnung *i* gelangen. Auf diese Weise werden die Gase aus der Beschickungsmasse, welche in erster Linie aus erdpechhaltiger Kohle besteht, zersetzt, so dass die abziehenden Gase nicht von Theer u. s. w. verunreinigt sind. Die Zersetzung der Gase kann man noch dadurch unterstützen, dass man den Gaserzeuger durch eine von der Decke bis nicht ganz zum Boden reichende Wand in zwei Theile zerlegt und nur den Theil über dem Rost *c* mit erdpechartiger Kohle beschickt, während der andere Theil mit Koks gefüllt wird und so eine besonders heisse Feuerstelle bildet, durch welche die oberhalb des Rostes *c* entstandenen Gase ziehen müssen.

Fig. 82.



Zur Erzeugung von Heizgasen wird nach Underfeed Stoker Comp. (D. R. P. Nr. 115105) die frische Kohle unterhalb der

Luftzuführung in den Gaserzeugungsofen eingeführt; durch die von oben wirkende Hitze tritt eine Destillation der Kohle bez. eine Verdampfung der in der Kohle enthaltenen Feuchtigkeit ein. Hierbei entwickeln sich Wassergas und flüchtige Kohlenwasserstoffgase; diese Gase ziehen aufwärts und verwandeln sich mit der darüber eingeführten Luft beim Durchgange durch die darüber liegende Koksschicht in Wasserstoff- und Kohlenoxydgas. Zur Ausführung dieses Verfahrens kann unter dem Gaserzeuger ein eine Förderschnecke enthaltendes und von einem Luftmantel umgebenes Gehäuse angebracht werden; die Austrittsöffnungen des Luftmantels sind oberhalb des Gehäuses angebracht.

Schachtofen zur Erzeugung von Mischgas[1]) von J. Coyne (D. R. P. Nr. 115 259) mit zwei gleichen, vertauschbaren Brennstoffschichten, deren Sohle durch einen Rost gebildet ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass der obere Theil jedes Schachtes mit dem Raum unterhalb des Rostes des anderen Schachtes derart in absperrbarer Verbindung steht, dass, wenn Luft mit Dampf in den unteren Theil der einen Abtheilung eingeführt wird, sie durch den Rost und den angezündeten Brennstoff hinaufstreicht, dann sammt den Verbrennungsgasen in den unteren Theil der zweiten Abtheilung tritt und sammt Wasserdampf durch den Rost und den in Brand befindlichen Brennstoff aufsteigt, um als fertiges Leuchtgas zu entweichen.

Der Gaserzeuger von Fichet & Heurtey (D. R. P. Nr. 124 682) ist mit einem cylindrischen Mantel aus feuerfestem Stoff versehen. Letzterer, welcher auf einem Untersatz aufgebaut ist, ist oben durch eine feuerfeste Decke geschlossen, in welcher mehrere dicht verschliessbare, zum Einführen des Brennstoffes sowie zum Anzünden des Feuers dienende Oeffnungen angebracht sind. Die Löcher zum Einführen der Kohlen bei grossen Vorrichtungen dieser Art sind, um leicht eine gleichmässige Vertheilung des Brennstoffes bewirken zu können, unten zweckmässig conisch gestaltet. Durch die oben am Mantel angeordnete Oeffnung *c* (Fig. 83) wird die Luft vermittels einer Druck- oder Saugvorrichtung eingeführt, nachdem sie zuvor erhitzt und mit Feuchtigkeit gesättigt worden sein kann. Unten befindet sich in der Mitte des Mantels ein Hohlkegel *k* aus feuerfesten Steinen, welcher den Brennstoff trägt; seitlich ist derselbe mit Oeffnungen *o* versehen, durch welche die verbrannten bez. brennenden Kohlen hindurchfallen können. Dieselben gelangen in den Trichter *t* und bilden hier eine Schicht von bestimmter Dicke. Die im Hohlraum des Kegels *k* und dem Trichter *t* gebildete Kammer dient zum Sammeln des Gases, welches durch Kanal *q* austritt. Der Mantel *m* ruht auf einer Platte *p*, welche durch Säulen getragen wird. Der Trichter *t* ist in einem mit der Platte *p* verbundenen Behälter *n* angebracht, der unten offen und verjüngt sein kann und dessen unterer Theil in einen Wasserbehälter *w* hineinreicht. Die Entfernung der Asche kann in verschiedener Weise geschehen, je nachdem

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 252.

der Brennstoff eine solche von feinkörniger oder grober und schlackenreicher Beschaffenheit ergibt. Bei feinkörniger Asche kann, wie in Fig. 83 dargestellt, eine um eine senkrechte Achse sich drehende Scheibe *s* angeordnet werden, welche sich in bestimmter Entfernung von der Unterkante des Ausfalltrichters befindet. Die Scheibe hat einen solchen Durchmesser, dass der Raum zwischen derselben und der Unterkante des Trichters immer mit Asche geschlossen ist. Es kann also ein Gasaustritt nach unten nicht stattfinden. Die Drehung der Scheibe kann mittels Kurbel und Zahngetriebe stattfinden. Die Achse *a* für die Kurbel und das Rad ist in dem Behälter *n* entsprechend abgedichtet. Luft tritt oben ein, durchstreicht den Brennstoff und tritt mit dem Gas durch die Kanäle *o* in die Kammer unter dem Kegel *k* ein, wo ihre Bewegung verlangsamt wird. Alsdann zieht dieselbe durch den Seitenkanal *q* und wird den Verbrauchsstellen oder Aufspeicherungsmitteln zugeführt. Die Hitze der Gase kann zur Erzeugung des für die Beimischung zur Luft dienenden Dampfes benutzt werden.

Fig. 83.

Entfernung des im Wassergas befindlichen gasförmigen Eisenkohlenoxyd. Nach Société internationale du gas d'eau brevets Strache (D. R. P. Nr. 120300) kann sich das bisherige Verfahren zur Reinigung des Wassergases von Eisenkohlenoxyd mit Säuren naturgemäss nur auf die Verwendung von Schwefelsäure beschränken, da alle übrigen in Betracht kommenden Säuren Dämpfe entwickeln, die von dem Gase mitgeführt, die Rohr-

leitung angreifen und als schädliche Verunreinigung die Qualität des Gases verschlechtern würden. Da aber die Schwefelsäure die Feuchtigkeit begierig anzieht, so tritt als nothwendige Nebenerscheinung bei der Verwendung von Schwefelsäure zur Reinigung von Wasser der Umstand ein, dass alle in dem Gase enthaltene Feuchtigkeit von dem Reinigungsmittel absorbirt wird, so dass das den Schwefelsäureapparat verlassende Gas vollkommen trocken und wasserfrei ist. Diese Trockenheit des Gases ist jedoch als ein entschiedener Nachtheil zu bezeichnen, da einerseits für viele Zwecke ein feuchtes, also Wasserdämpfe enthaltendes Gas erforderlich ist, während andererseits ein trockenes Gas die richtige Messung des Verbrauches in dem Gasmesser sehr erschwert, wenn nicht gar ganz unmöglich macht. Die meisten im Gebrauch befindlichen Gasmesser enthalten Wasser als Sperrflüssigkeit. Gelangt nun ein vollkommen trockenes Gas in einen Gasmesser mit Wasserfüllung, so wird das Wasser sehr schnell verdunsten, so dass in Folge des damit im Zusammenhang stehenden, zu geringen Wasserstandes im Gasmesser derselbe in seinem Gange ungünstig, und zwar zum Nachtheil des Producenten beeinflusst wird. Auch erfordert der Gasmesser eine häufigere Controle behufs Nachfüllung, um die durch die Wasserverdunstung entstehende Benachtheiligung aufzuheben.

Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des durch das Pat. 72816 geschützten Verfahrens und besteht darin, das Wassergas zum Zwecke der Entfernung der darin enthaltenen gasförmigen Eisenverbindungen mit fetten Oelen zu waschen. Dies geschieht vortheilhaft dadurch, dass man das Gas in scrubberartigen Waschapparaten über poröse Stoffe, z. B. Bimstein, streichen lässt, die mit einem fetten Oel getränkt sind und in dem Gasdurchgang entsprechenden Pausen frisch mit dem Waschmittel berieselt werden.

Verfahren zur Herstellung von Gas nach F. Mayer (D. R. P. Nr. 121 062) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemenge von Wassergas und Kohlenwasserstoff im Gegenstrom zu den Heizgasen durch zickzackförmig abwärts führende Verdampfröhren und darauf in stehende Vergasungsretorten geleitet wird.

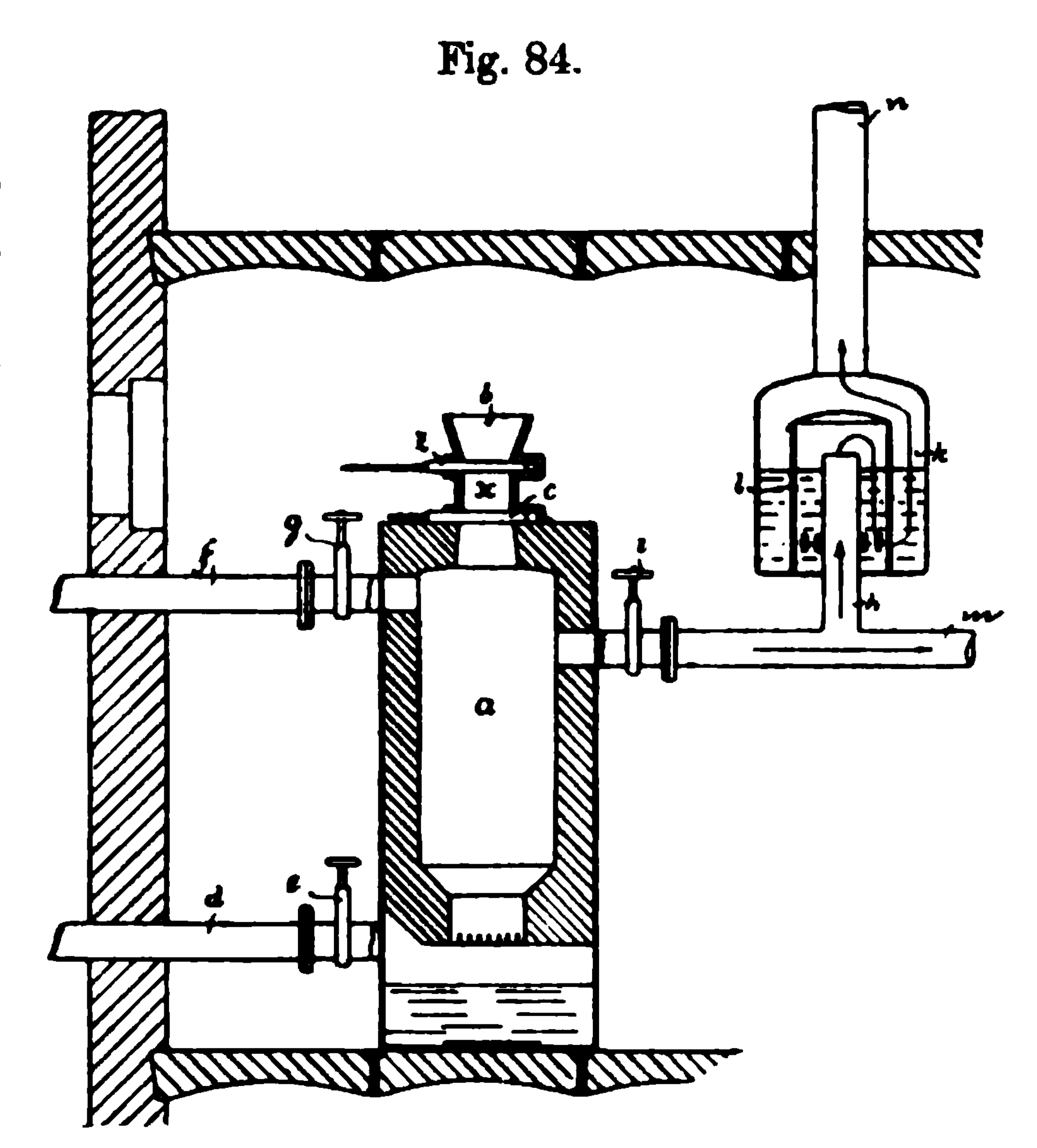
Um Leucht- und Heizgas mit Sauerstoff anzureichern, werden nach F. Dannert (D. R. P. Nr. 118 328) poröse Körper, welche Gase auf ihrer Oberfläche zu verdichten im Stande sind, mit Sauerstoff imprägnirt und in Patronen gefüllt, welche darauf in die Gasleitung eingeschaltet werden. Bei der Luftgaserzeugung verfährt man in der Weise, dass die Patrone, durch welche die Luft durchgesaugt wird, etwa bis zur halben Höhe in Carburirflüssigkeit taucht oder damit bis zur halben Höhe angefüllt ist. Die dabei auftretende Selbsterwärmung des Patroneninhaltes macht eine äussere Erwärmung unnöthig.

Vorrichtung an Fülltrichtern für Gaserzeuger, bei welchen die obere oder untere Verschlussvorrichtung nur geöffnet werden kann, wenn die andere geschlossen ist, von N. A. Guillaume (D. R. P. Nr. 119 961), ist gekennzeichnet durch einen an der Trichterwand an-

gelenkten, mit den Bolzen des oberen Verschlussdeckels verbundenen Riegel, welcher beim Umlegen des Bolzens behufs Oeffnung des Deckels nach unten schwingt und sich in die Bahn des unteren Verschlussschiebers stellt, bei geschlossenem Schieber aber das Umlegen des Bolzens verhindert.

Sauggasgenerator für Gasmaschinen von J. Pintsch (D.R.P. Nr. 123 826) ist dazu bestimmt, unter bewohnten Räumen aufgestellt zu werden. Der Generator muss zu diesem Zwecke in allen seinen Theilen gegen das Gebäude abgesperrt sein, so dass aus dem Generator keine Gase in das Gebäude austreten können. Der Generator ist daher mit der Aussenluft durch besondere Rohrleitungen verbunden, durch welche dem Generator die nothwendige Luft zugeführt und durch welche andererseits während des Stillstandes nach dem Betriebe bez. nach dem Warmsaugen des Generators etwa entstehende Gase nach aussen abgeleitet werden können. In die den Generator mit der Gasmaschine verbindende Rohrleitung ist ferner eine mit der Aussenluft in Verbindung stehende Sicherheitsvorrichtung, beispielsweise ein Flüssigkeitsverschluss, eingeschaltet, durch welchen bei etwaigen Drucksteigerungen während des Stillstandes durch Gasbildung in der glühenden Kohlenstoffsäule des Generators die Gase aus der Rohrleitung nach aussen abgeführt werden können. Die ganze Anlage arbeitet in bekannter Weise derart, dass der Generator durch die saugende Wirkung der Gasmaschine betrieben wird, so dass ein Gasbehälter zur Aufspeicherung des Gases nicht erforderlich ist. — Der Generator *a* (Fig. 84) ist am oberen Ende mit dem Fülltrichter *b* versehen, in welchem zwei einen Messraum *x* zwischen sich einschliessende Schieber oder sonstige Abschlussvorrichtungen *c* und *x* in der Weise angebracht sein können, dass die Beschickung des Generators erfolgen kann, ohne dass aus demselben irgend welche Gase austreten könnten bez. Luft eingesaugt werden kann. Von dem unteren Theil des Generators führt das mit dem Schieber *e* versehene Rohr *d* nach aussen, durch welches dem Generator die zur Verbrennung erforderliche Luft zugeführt wird. Der obere Theil ist mit der Aussenluft durch das mit

Fig. 84.



dem Schieber *g* versehene Rohr *f* verbunden, um beim Warmblasen oder Saugen des Generators, sowie während des Stillstandes die entstehenden Gase nach aussen ableiten zu können. Das mit dem Schieber *i* versehene Rohr *h* führt zu der Sicherheitsvorrichtung, die bei dem dargestellten Beispiel aus dem mit dem Abzugsrohr *n* versehenen geschlossenen Behälter *k* besteht, in welchem die unten offene, in das Wasser eintauchende Glocke *l* angeordnet ist. Unter diese mündet das Rohr *h*, welches mit dem zur Gasmaschine führenden Rohr *m* in Verbindung steht. In Folge dieser Anordnung können bei zufällig in der Leitung auftretendem Ueberdruck die Gase durch das Rohr *n* in die Aussenluft entweichen.

Füllschachtgenerator. Nach G. Horn (D. R. P. Nr. 120052) ist zwischen dem den Feuerherd *a* (Fig. 85) an beiden Längsseiten begrenzenden Scharmottemauerwerk und dem Füllschacht *f* je ein Spalt *b* angeordnet, in dessen Hintergrunde je ein nach dem Spalt *b* hin mit Löchern versehenes Rohr *c* angeordnet ist. Jedes der beiden Rohre *c* wird von je einem zwischen den Feuerzügen *d* und *e* des Ofens angeordneten Kessel *g* mit Dampf gespeist. Der Dampf tritt durch die Spalten *b* auf zwei Seiten zwischen Feuerherd *a* und Füllschacht *f* in den Brennstoff, welcher sich an dieser Uebergangsstelle vom Füllschacht nach dem Feuerherd in demjenigen Zustande befindet, wo gerade die Schlackenbildung beginnt und die Entwickelung der Gase nahezu ihren Höhepunkt erreicht hat. Der Brennstoff hat daher in Folge der bereits stattgehabten Vergasung hier schon einen verhältnissmässig hohen Grad von Porosität erreicht, während die Hitzeentwickelung an dieser Stelle noch nicht eine solche ist, dass eine sofortige Zersetzung der aus den Spalten *b* hervorquellenden Wasserdämpfe zu befürchten wäre. Die Dämpfe füllen daher den Grenzraum zwischen Feuerherd und Füllschacht, dringen in alle Spalten und Poren des der Vergasung unterliegenden Brennstoffes ein und werden durch die vom Feuerherd ständig empordringende starke Hitze derart überhitzt, dass eine weitere Ausdehnung der Dämpfe und hierdurch eine Zersprengung der Brennstoffstücke erfolgt, welche eine weitgehende Zerstückelung herbeiführt und damit die Bildung grösserer Schlackenstücke verhindert.

Fig. 85.

Gaserzeuger für Torf und ähnliche Brennstoffe. Nach M. Ziegler (D. R. P. Nr. 120051) sind zwei oder mehrere aus

je einem Planrost *a* (Fig. 86) und je einem annähernd senkrechten Hilfsrost *b* bestehende und von einer Seite zugängliche Roste stufenförmig angeordnet. Zwischen beiden Rosten befindet sich die Scheidewand *d*. Man gewinnt auf diese Weise eine sehr grosse Rostfläche, sowie einen breiten und hohen Glutbereich.

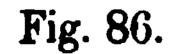


Fig. 86.



Verfahren zur Herstellung eines kohlenoxydfreien bez. kohlenoxydarmen, wesentlich aus Methan und Wasserstoff bestehenden Gases von V. Loos und G. Ottermann (D. R. P. Nr. 116036) ist dadurch gekennzeichnet, dass Müll, Kehricht und ähnliche kohlenstoffarme Abfälle oder Gemische schnell auf 700 bis 800° in Scharmotteretorten erhitzt werden, wobei die Temperatur gleichmässig innegehalten wird und die entwickelten Gase oder Dämpfe in eine oder mehrere Umsetzretorten zunächst über indifferente Materialien mit grossen Berührungsflächen (glühende Papierasche) geleitet und so auf die Dissociationstemperatur gebracht und dann über Koks oder kohlenstoffhaltiges Material zum Zwecke der Umsetzung geleitet werden. — Eine Abänderung besteht darin, dass die aus Müll, Kehricht und ähnlichen kohlenstoffarmen Abfällen erzeugten Gase, nachdem sie über Papierasche und Koks gestrichen sind, über ein glühendes Gemenge von Alkalicarbonaten mit Kohle bez. mit Kohle und Eisen oder Eisenoxyden geleitet werden, zum Zwecke der Entziehung von Stickstoff und Bildung von Cyanverbindungen (?).

Gaserzeuger von B. Talbot (D. R. P. Nr. 121873), dadurch gekennzeichnet, dass durch den oben angebrachten Schüttraum hindurch eine in senkrechter Richtung verstellbare, behufs Aufnahme eines Kühlmittels hohle Welle mit Schürarmen und einer am unteren Boden des Raumes befindlichen Scheibe ausgestattet ist, die sich mit der Welle dreht und deren Oeffnungen sich mit der Oeffnung in der festen Kappe zur absatzweise erfolgenden Zuführung des Brennstoffes nach dem Erzeugerraum decken.

Mondgas. Nach einem Vortrage von Humphrey in der Soc. of Mechanical Engineers sind, wie Schöttler (Z. Ingen. 1901, 1593) berichtet, neuerdings weitere Anlagen nach Mond[1]) gebaut, mit folgenden Verbesserungen. Bei Verwendung bituminöser Kleinkohle vermeidet Mond die Abscheidung von Theer, indem er die Theerdämpfe im Ofen selbst fast vollständig verbrennt und die Vergasung bei sehr niedriger Temperatur vor sich gehen lässt, die er durch Einführen grosser Dampfmengen oder dadurch erreicht, dass er neben weniger reichlichem Dampf einen Theil der Abgase der Gasmaschinen in den Ofen bläst. Die grossen Wärmeverluste vermindert er durch Wärmeaustausch in umfangreichen

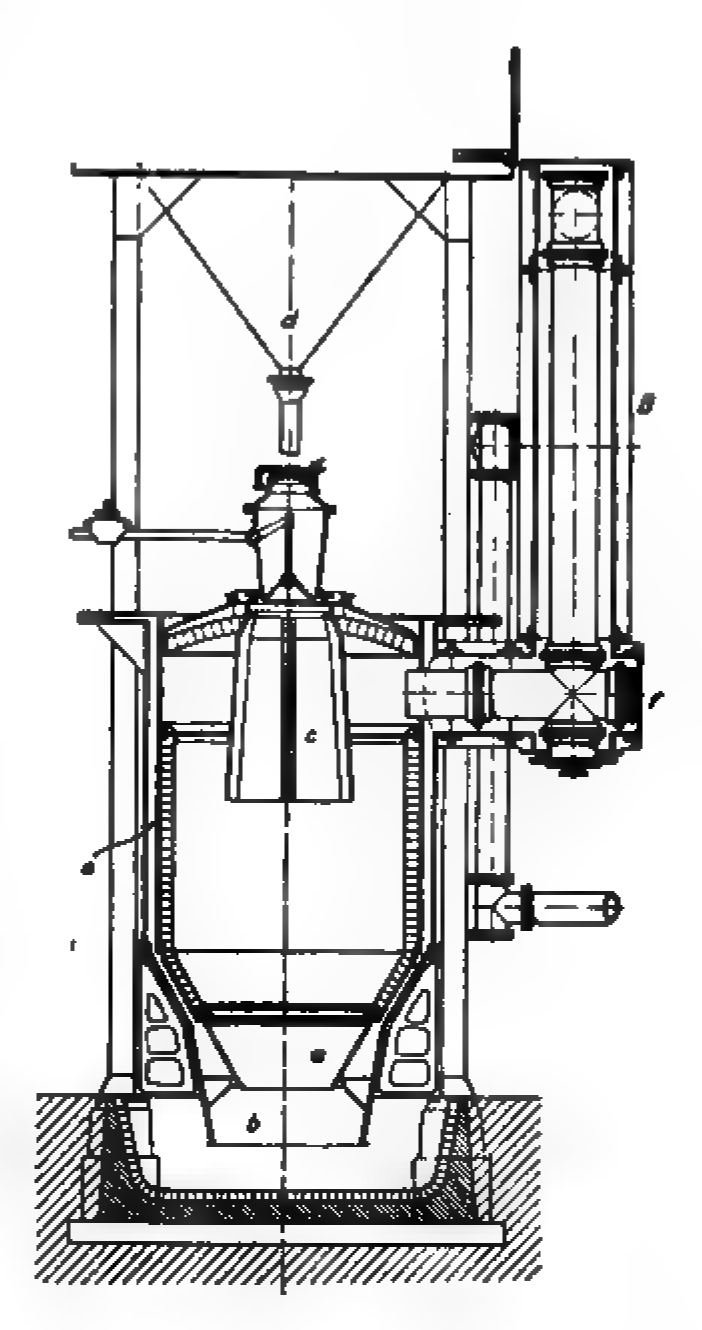
1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 267.

Vorrichtungen. Die Gaserzeuger *A* (Fig. 87 u. 88), mit Scharmottesteinen ausgesetzte Schachtöfen mit korbartigem Roste *a*, welcher bis unter dem Spiegel des Wasserbeckens *b* herabsinkt, werden bis über den unteren Rand der Glocke *c* mit Brennstoff gefüllt erhalten. Der Brennstoff wird von dem Rumpfe *d* aus in grossen Mengen zugeführt; die Beschickung beträgt 400 bis 500 k für einen Erzeuger, der 20 bis 24 t Kleinkohle in 24 Stunden verarbeitet. Die Asche fällt in das Wasserbecken und wird aus diesem mit der Schaufel entfernt, so dass der Betrieb ein ununterbrochener ist. Luft und Dampf strömen durch den den Ofen umgebenden Ringraum *e* unter den Rost. Da grosse Dampfmengen angewendet werden, in Winnington etwa das $2^1/_2$fache des Brennstoffgewichtes, so bleibt die Temperatur im Ofen ziemlich niedrig; deshalb backt der niedersinkende Brennstoff nicht zusammen, sondern Luft und Dampf durchströmen gleichmässig die Kohlensäule. Da die Glocke *c* den frischen Brennstoff enthält, so wird dieser schon innerhalb dieses Raumes entgast; die entwickelten Gase sind gezwungen, durch die heisse Zone des Ofens zu ziehen, der Theer verbrennt und das entwickelte

Fig. 87.

Gas entweicht mit grossem Ueberschuss an Wasserdampf bei f nahezu theerfrei. Das Gas durchstreicht die inneren Rohre des Gegenstromkühlers B, durch dessen äussere Rohre Dampf und Luft geblasen werden, so dass ein Wärmeaustausch stattfindet und das Gas einigermaassen abgekühlt in den Wäscher C tritt. Das Gas wird nun im Wäscher mit Wasser gemengt, welches von zwei Schlägerwellen zerstäubt wird. Die Temperatur des Gases wird durch die dabei stattfindende Verdampfung auf etwa 90° herabgebracht. Das Gemisch von Gas und Dampf gelangt nun in den Säurethurm D, ein mit Blei verkleideter, mit Ziegelsteinen ausgesetzter Schacht, der mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, die überschüssige Schwefelsäure enthält, berieselt wird. In diesem Schachte wird das Ammoniak abgebunden, die Lösung reichert sich an. Sie wird, unten angekommen, wieder aufgepumpt, aber man hält sie immer auf gleicher Dichte, indem man eine entsprechende Menge abzieht und frische Schwefelsäure zusetzt. Aus dem Lösungsbehälter E wird das schwefelsaure Ammoniak nach Eindampfern gefördert, unterwegs neutralisirt und dann in Krystallen abgeschieden. Da ein wenig Theer immer noch mitgeht, so ist das Sulfat etwas grau gefärbt. Aus dem Säurethurme gelangt das Gas in einen zweiten Schacht F, der gleichfalls mit Ziegeln ausgesetzt ist. Hier strömt ihm Kühlwasser entgegen; es wird also hier der Dampfüberschuss niedergeschlagen und das Gas abgekühlt. Seine Temperatur vermindert sich, es verlässt also zwar vollständig gesättigt, aber doch nur wenig Wasser mit sich führend diesen Thurm und wird nun der Stelle seiner Verwendung zugeführt, nachdem es noch durch Filter, welche mit Sägespänen gefüllt sind, geleitet worden ist. Der Inhalt dieser Filter wird höchstens einmal monatlich erneuert. — Das warme Rieselwasser sammelt sich unten im Kühlthurme und wird auf

Fig. 88.



einen dritten, den Luftthurm *G*, gepumpt. In diesem strömt ihm die von einem Gebläse gelieferte Betriebsluft entgegen. Sie erwärmt sich und sättigt sich mit Dampf. Das kalte Wasser wird unten gesammelt und auf den Kühlthurm zurückgepumpt, die vorgewärmte und gesättigte Gebläseluft aber durchströmt die Gegenstromvorrichtung *B*, nachdem ihr vorher noch der nöthige Dampfüberschuss zugesetzt ist. — Bei der Inbetriebsetzung eines Gaserzeugers muss während zweier bis dreier Tage angeheizt werden. Man beginnt mit Holzabfällen und Koks und fügt allmählich Kleinkohle zu. Das Gas lässt man bei schwachem Blasen so lange entweichen, bis es 30 Proc. brennbare Bestandtheile enthält. Ein so in Betrieb gekommener Erzeuger geht ein ganzes Jahr ununterbrochen. Will man ihn, wenn man weniger Gas gebraucht, zeitweilig ausser Betrieb setzen, so füllt man ihn reichlich hoch mit Brennstoff, vermindert das Blasen, bis sich das erste Rohr des Gegenströmers mit Wasser abschliesst, und lässt das Gas unmittelbar entweichen. Ein so still gesetzter Erzeuger hält das Feuer bis zwei Wochen lang und kann alsbald wieder in Thätigkeit treten. — In Winnington angestellte Versuche ergaben, dass, bezogen auf 1 t Brennstoff, 3000 k Luft in den Luftthurm geblasen werden, welche hier 1000 k Dampf aufnehmen und sich auf 70° erwärmen. Diesem Gemische werden unterwegs noch 1500 k Dampf zugesetzt, so dass also 5500 k mit 85° in den Gegenströmer treten, den sie mit 250° verlassen. Im Gaserzeuger vermehrt sich die Menge auf 6500 k, bestehend aus 4500 k Gas und 2000 k Dampf; die Temperatur steigt auf 450°. Im Gegenströmer verringert sich diese auf 280°, im Wäscher auf 90°, während hier noch 750 k Dampf entstehen, so dass 7250 k Gemisch, bestehend aus 4500 k Gas und 2750 k Dampf, in den Säurethurm übertreten. Der Dampfgehalt beträgt also jetzt 38 Proc., das Gemisch ist demnach nicht gesättigt. Das ist wichtig, weil sich sonst im Säurethurme Wasser ausscheiden und die Lösung verdünnen würde, was vermieden werden muss. Im Säurethurme sinkt die Temperatur um etwa 10°, also auf 80°, im Kühlthurme weiter auf 65°, während 1500 k Dampf niedergeschlagen werden. Der Kühlthurm liefert also 5750 k nasses Gas, welches etwa 1250 k, also 22 Proc. Dampfgehalt zeigt. Das entspricht fast genau dem Sättigungszustande, der 20 Proc. verlangen würde. — Das Kühlwasser tritt mit 50° in den Kühlthurm und verlässt ihn mit 80°, um im Luftthurme wieder auf 50° gebracht und mit dieser Temperatur zurückgepumpt zu werden. Die Lösung im Ammoniakthurme wird nur wenig erwärmt, sie hat etwa 80°. Das entstandene trockene Gas bestand aus:

Sumpfgas	2,5 Proc.
Wasserstoff	26,4
Kohlenoxyd	10,2
Kohlensäure	16.3
Stickstoff	44,6

1 k Kohle (7,5 Proc. Asche und 7,3 Proc. Wasser) lieferte 4,43 cbm Gas; bei der schlechten Beschaffenheit der zur Herstellung des Mond-

gases benutzten Kohle muss das Ergebniss als befriedigend bezeichnet werden. — Ausser dem Gase gewinnt man in Winnington noch 44 k Sulfat von 1 t Brennstoff. Da das Sulfat 24 bis 25 Proc. Ammoniak enthält, so entfallen auf die Tonne Brennstoff ungefähr 10 k NH_3. — Bei Verwendung schlechterer Kohle bestand das trockene Gas aus:

Sumpfgas	2 Proc.
Wasserstoff	29
Kohlenoxyd	11
Kohlensäure	16
Stickstoff	42

Die Beschickung des Gaserzeugers, bezogen auf 1 k feuchte Kohle, bestand aus:

0,914 k trockener Kohle,
0,066 „ Feuchtigkeit.
0,840 „ Dampf vom Thurme.
1,334 „ frischem Dampf,
2,526 „ Luft.

Das Ergebniss war 3,82 cbm trockenes Gas und 0,01 k Ammoniak. Von der gesammten Wassermenge, 2260 k, wurden 0,534 k, also 23,6 Proc., zersetzt, der Rest ging also als Dampf durch und wurde grösstentheils im Kühlthurme niedergeschlagen.

Die Generatoranlage des neuen Stahlwerkes der Charlottenhütte zu Niederschelden (Fig. 89) besteht aus sieben Schachtgeneratoren

Fig. 89.

von 1,9 m lichter Weite mit Planrostfeuerung und Unterwindgebläse; der Wind wird von einem Ventilator geliefert, als Reserve dienen zwei

Körtinggebläse. Die Vorrichtung zum Aufgeben der Kohle besteht aus dem bekannten Fülltrichter mit doppeltem Verschluss. Die Gase treten aus dem Generator in einen grossen Staubkanal, von diesem durch Querkanäle in den Hauptgaskanal. Die Anordnung des Staubkanals hat sich bewährt. Der Russ sammelt sich zum allergrössten Theil in diesem Kanal und wird am Ende jeder Woche durch Thüren, die sich in der Wand des Kanals befinden, abgezogen. Der Hauptgaskanal kann mit den Kaminen der Oefen direct in Verbindung gesetzt werden, sie saugen dann den im Kanal vorhandenen Russ ab. Diese Verbindung wird ebenfalls am Ende jeder Woche auf einige Stunden hergestellt. Die lästige und zeitraubende Gaskanalreinigung, die bei alten Anlagen in der Weise gemacht wird, dass die Arbeiter den Russ aus den Kanälen mit Kratzen und Schaufeln entfernen, fällt somit fort (Stahleisen 1901, 730).

Holzgas[1]). Nach J. Dechamps (Génie 1901) erfolgt die Füllung des Generators durch einen Fülltrichter, während die Luftzufuhr durch ein Gebläse erzeugt wird. Die oben im Generator erzeugte Kohlensäure wird auf dem Wege nach unten durch die glühenden Schichten zu CO reducirt, wodurch diesen unteren Schichten die Wärme entzogen wird. Die Gase treten dann unten aus dem Generator mit 300° aus. Wenn einzelne Theile des Brennstoffes im oberen Theile nicht verbrennen, so kann dies unten, wo die Temperatur niedriger ist, nicht mehr geschehen, und die unverbrannten Bestandtheile finden sich in der Asche wieder. Diese Holzkohle, welche leichter als Wasser ist, kann man durch Aufschwemmen von der Asche trennen, oder auch durch Sieben wiedergewinnen. Für die Reinigung des Gases genügt, das Gas durch einen Koksfilter und einen Wascher zu leiten, bevor man es einem Gasometer zum Gebrauche zuführt. Der Koksfilter dient gleichzeitig zur Erhitzung der zugeführten Verbrennungsluft, die in einem Rohre durch den Koks des Scrubbers geleitet wird, der durch die hindurchgehenden, 300° heissen Gase erwärmt wird. Der Aschenfall ist gegen die Aussenluft durch einen Wasserverschluss unten abgeschlossen, damit von unten keine Luft in den Generator gelangen kann. Beschickt muss alle $^3/_4$ Stunden werden. Die in der Asche vorhandenen, unverbrannten Substanzen Holzkohle betragen etwa 10 Proc. des Gesammtgewichtes der Beschickung und können nach dem Aussondern wieder oben zugeführt werden. Das Fehlen der schweren Kohlenwasserstoffe im Holzgase, sowie die bequeme und gute Reinigung ermöglicht ein tadelloses Arbeiten der damit gespeisten Gaskraftmaschinen. Dadurch ferner, dass durch die Reduction der CO_2 zu CO im unteren Theile des Generators eine niedrige Temperatur herrscht, werden die Roste geschont und die Unterhaltungskosten gering. Im oberen Theile findet die Kühlung durch Luft statt. Das Verfahren gewinnt auch noch dadurch, dass es ermöglicht, Holzabfälle zu verwerthen, sowie auch feuchtes Holz. Die folgenden Zahlen geben die Werthe der Gasanalysen in Vol.-Proc.:

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 312.

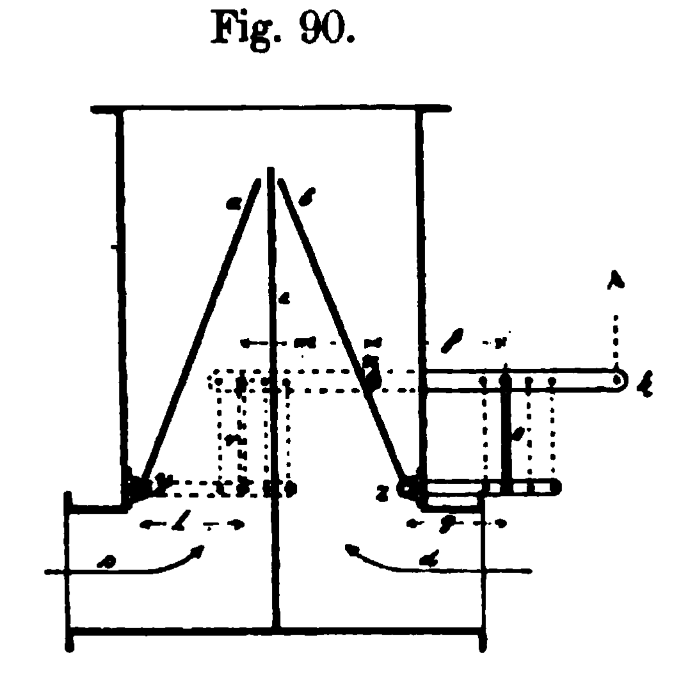
	Feuchtes Holz, 3 Monate nach dem Schnitt			Lufttrockenes Holz, 4 bis 6 Monate nach dem Schnitt			
Kohlensäure . .	10,0	10,3	10,6	10,7	9,4	12,5	9,2
Kohlenoxyd . .	18,5	18,0	16,7	17,9	21,2	19,7	22,8
Methan	0,7	0,1	1,4	3,1	2,4	2,8	1,3
Wasserstoff . . .	17,4	18,3	17,7	17,6	15,8	15,0	17,4
Stickstoff	53,4	53,3	53,6	51,7	51,2	50,0	49,3

Zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege will W. Engels (D. R. P. Nr. 121 221) Kohlensäure oder kohlensäurehaltige Gase in geschlossenen Leitungen über elektrisch glühend gemachte Kohle leiten, „um einerseits diese Reaction unter möglichst geringen Wärmeverlusten auszuführen, da die Wärme durch Anwendung der Elektricität auf einen kleinen Raum localisirt wird, andererseits dass diese Reaction mit den denkbar einfachsten Hilfsmitteln ausgeführt werden kann, da der bisherige Einbau von Retorten in besondere Oefen in Fortfall kommt.“ (Thermochemie schwach.[1])

Feuerungen.

Brenner mit regelbarer Luft- und Gaszuführung für Kesselfeuerungen von Gebr. Körting (D. R. P. Nr. 121 124). Die je in einem besonderen Kanale befindlichen Klappen *a* und *b* (Fig. 90) sind um die Achsen *y* bez. *x* drehbar und liegen im geschlossenen Zustande an der beiden Kanälen gemeinsamen Mittelwand *e*. Der eine der beiden Kanäle dient der Luft, der andere dem Brenngase als Durchlass. Beide Klappen besitzen auf ihren Achsen die Hebel *l* und *g*, welche durch Verbindungsstangen *r* und *s* mit den Armen *m f* eines doppelarmigen, um Punkt *x* drehbaren Hebels zusammenhängen. Dreht man diesen Hebel, so drehen sich auch die Klappen *a* und *b* und das Maass ihrer Drehung entspricht den Hebellängen *l g* und *m f*, und zwar steht das Bewegungsmaass der Klappe *a* zu dem der Klappe *b* in dem Verhältnisse wie $m \times g$ zu $f \times l$. Das Verhältniss ist also unabhängig von dem Maasse der Drehung des Hebels *m f* und mithin gleichbleibend; demnach ist auch das Verhältniss der durch die Klappen tretenden Gasmengen gleichbleibend. — Um den Brenner für verschiedenartige Mischungsverhältnisse leicht herrichten zu können, ist es nur erforderlich, entweder den Drehpunkt *x* zu verschieben unter Beibehaltung der Lage der übrigen

Fig. 90.



1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 73.

Drehpunkte oder den Drehpunkt x an
Drehpunkte der Verbindungsstangen r
und m und l in der einen oder and
welchem Zweck eine Anzahl von Löch

Absperrvorrichtung für G
nahme von Hochofengas durch Kraftma
dienen, der Blast Furnace Power
besteht aus einem in das Gasableitung
Sammelbehälter angeordneten Ventil, w
stand des Behälters das Gasableitungs

Wärmespeicher. Nach Mö
sind die Einströmungsöffnungen der I
drehbaren Verschlussschiebern (Roset
Stärke der Luftzufuhr geregelt werden

Fig. 91.

sind die Rosetten mit fortlaufenden Nummern 1, 2, 3, 4, 5 versehen. Die vorzuwärmende Luft zieht durch die der Länge nach durchlochten Platten b, welche an den Stellen, wo sie an einander stossen, mit Falzen versehen sind, um das Eindringen der Feuergase oder den Austritt der Luft zu verhüten, zunächst vom vorderen Ende bis zur hinteren Wand des Ofens, dann in letzterer nach oben in einer Höhe, wie es für den Kanal c der Abzugsgase am zweckmässigsten ist. Von der hinteren Wand geht die Luft durch die Platten wieder nach vorn, in der vorderen Wand wieder nach oben und von dort wieder nach dem hinteren Ende des Ofens u. s. w. Auf diese Weise werden vermittels der durchlochten Platten die Abzugskanäle für die verbrannten Feuergase gebildet. Das Hin- und Herführen der Luft erfolgt so oft, dass die obere Plattenlage mit den Widerlagern des Gewölbes des Generators d in gleicher Höhe

liegt. Aus der oberen Plattenlage zweigen die Luftrohre einzeln nach der Seite des Generators hin ab und finden ihre Verlängerung in den Kanälen *e*, welche zu den im Scheitel des Generators befindlichen Feuergasausströmungsöffnungen *f* hinführen. Die auf dem langen Wege genügend vorgewärmte bez. hoch erhitzte Luft trifft von beiden Seiten den Gasstrom und tritt mit letzterem vermischt durch die Oeffnung *g* in den Ofen ein. Durch Schliessen oder Oeffnen der Rosetten lässt sich die Verbrennung innerhalb des Ofens regeln.

Fig. 93.

Wärmespeicherfeuerung von H. Heidemann (D. R. P. Nr. 116 901) ist dadurch gekennzeichnet, dass den Cylinder des Vergasers ringförmige Kanäle mit diametral gegenüber liegenden Aufstiegöffnungen umgeben. Es soll dadurch eine Ausnutzung der strahlenden Wärme von Gaserzeugern und Wärmespeichern erzielt werden.

Regenerativgasofen der Actien-Gesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens (D. R. P. Nr. 114 531). Sind bei Regenerativgasöfen die Vergaser nicht erheblich grösser, als für den regelrechten Ofengang erforderlich ist, so ist die Abstellung eines der Gaserzeuger behufs Reinigung oder Ausbesserung nur unter erheblicher Schädigung des Ofenganges möglich. Zur Beseitigung dieses Nachtheiles werden an einer Ofenseite zahlreichere aber kleiner bemessene Gaserzeuger *P* (Fig. 94) aufgestellt, und zwar derart, dass die oberen Gasräume durch Schieber *b* mit einem Sammelkanal *B* ausschaltbar verbunden sind, welcher durch Gaskanäle *G* zum Arbeitsraum *F* führt, und dass gleichzeitig die unter den Rosten der Gaserzeuger liegenden Räume durch Schieber *a* ebenfalls ausschaltbar mit einem Sammelkanal *A* verbunden sind, welcher einen Theil der Luft aus den Wärmespeichern *R* aufnimmt. Durch diese Maassnahme soll bei Ausschaltung

Fig. 94.

eines Vergasers *P* nur ein entsprechend geringer Theil der Vergasungsanlage ausser Thätigkeit gesetzt und in Folge dessen die Aufrechterhaltung des regelrechten Ofenganges durch eine nur geringe Mehrbelastung jedes der in Thätigkeit verbleibenden Einzelvergaser ermöglicht werden.

Wärmespeicheranlage von E. Schmatola (D. R. P. Nr. 122 808) ist für Tiegel- und andere Oefen bestimmt. Es wird eine völlige Ausnutzung der in dem Ofen entwickelten Wärme zum Vorwärmen der Verbrennungsluft und zum Erhitzen von Trockenkammern bezweckt. Die Leitung der abziehenden Feuergase durch die Scharmotterohre *c* (Fig. 95 u. 96) und die Eisenrohre *h* ist durch einen Schacht *f* unterbrochen, so dass mit Hilfe eines Schiebers *s* die Feuergase in die über dem Schacht *f* befindliche Trockenkammer *k* und von da durch die Oeffnungen *o* nach dem Schornstein *l* strömen können, während die Leitung für die zu erwärmende Luft durch die Kanäle *ddd* mit Hilfe der neben dem Schacht *f* liegenden Rohre *g* ununterbrochen bleibt. Um Rauch- und Metallniederschläge in der Trockenkammer zu vermeiden, können für den Durchzug der aus Schacht *f* strömenden Feuergase eiserne Heizkörper *rr* eingesetzt werden, von denen der auf dem Schacht *f* stehende beweglich ist.

Fig. 95.

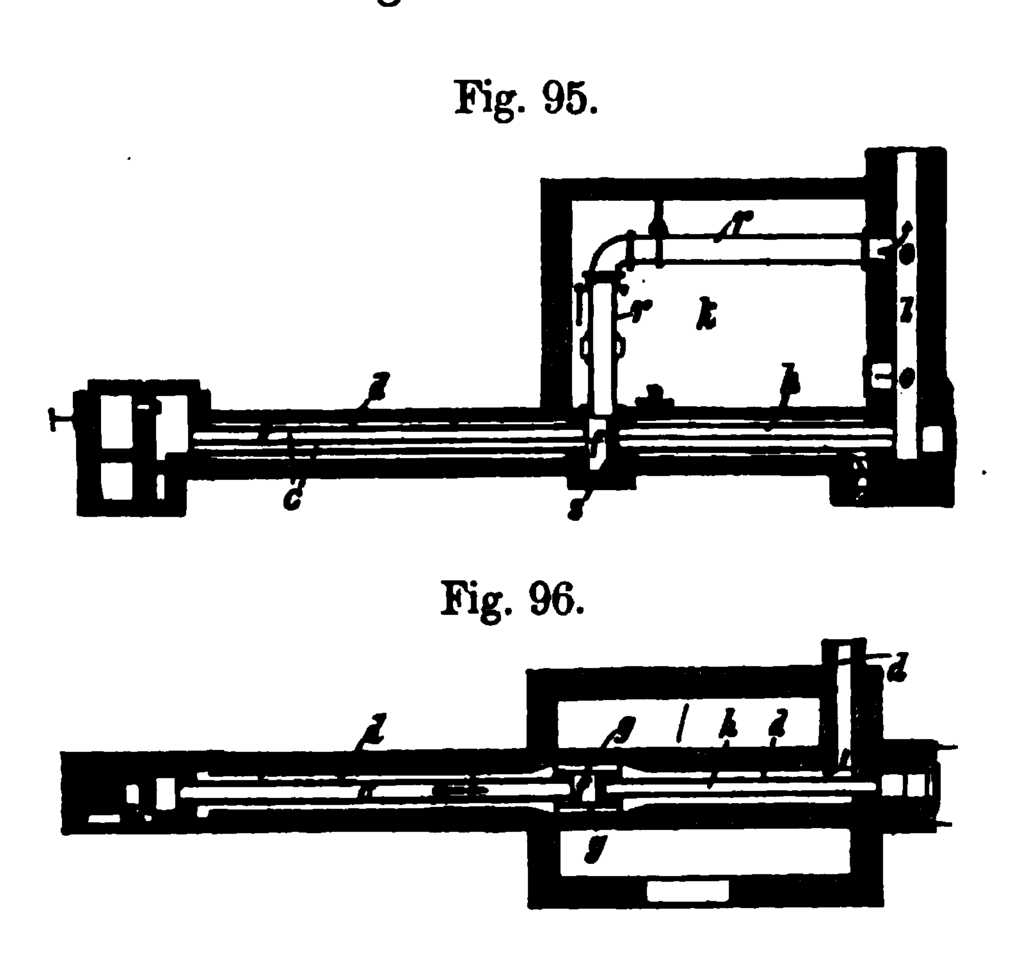


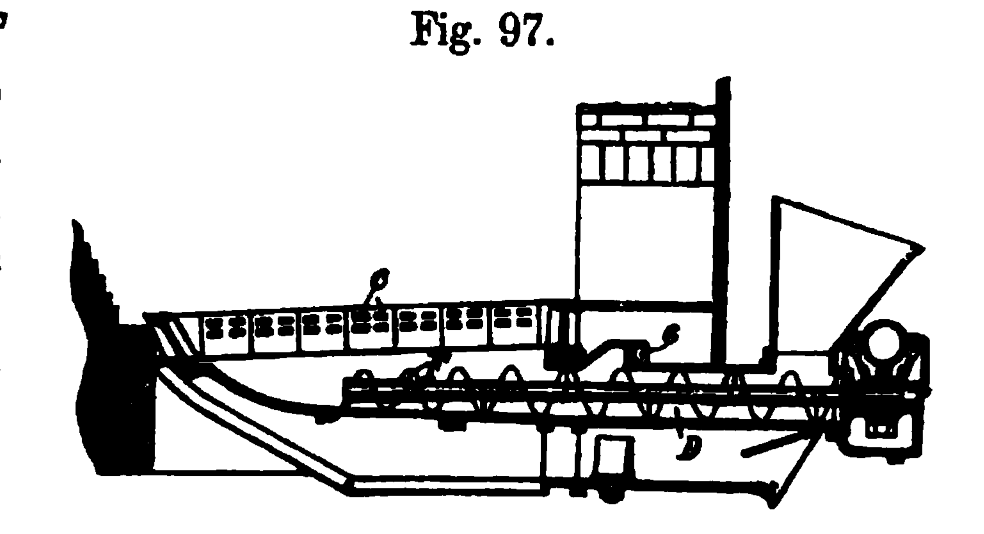
Fig. 96.

Regenerativ-Herdofen mit umkehrbarer Flammenrichtung, mit unmittelbar auf den Herd gerichteter Strahlgebläseflamme. Nach E. Blass (D. R. P. Nr. 116 909) gelangt das zur Erzeugung der Strahlgebläseflamme erforderliche Gas ohne vorherige Erhitzung unter Druck in den Herd, reisst die in den Wärmespeichern erhitzte Verbrennungsluft an den Austrittsöffnungen des Herdraumes vorbei mit sich fort und treibt diese Verbrennungsluft durch die an der Ofendecke angebrachten Strahlgebläseöffnungen in den Herd. Die zum Abzug dienenden Austrittsöffnungen des Herdraumes sind erheblich grösser gemacht, als die darüber liegenden Strahlgebläseöffnungen, so dass die abziehenden Gase durch die ersteren in die Wärmespeicher ziehen, obschon auch durch die Oeffnung des jeweilig unthätigen Strahlgebläses eine Verbindung des Herdraumes mit den Wärmespeichern hergestellt ist. — Es ist auch möglich, den Ofen so einzurichten, dass ohne Richtungswechsel der Gaszuführung gearbeitet wird. In diesem Falle wird die Oeffnung für das Gasstrahlgebläse mitten über dem Herd angebracht; die Richtung des

Weges der Abgase regelt sich dann durch den Schornsteinzug oder es wird anderweitig künstlicher Zug erzeugt.

Beschickungsvorrichtung für Feuerungen nach Underfeed Stoker Comp. (D. R. P. Nr. 115 683). An der Stelle, wo die zur Beschickung dienende Förderschnecke *F* (Fig. 97) das sie umgebende und bis zum Feuerraum reichende Rohr *D* verlässt, wird aus einem Hohlraum *e* in der Richtung nach dem Feuerraum Luft zugeführt und daselbst ein Schweelen des Brennstoffes eingeleitet. Die Verbrennung des durch die Schnecke *F* geförderten Beschickungsgutes findet erst in der Höhe der Luftausströmungsöffnungen *c* statt. — Fernere Vorschläge derselben D. R. P. Nr. 118 159, 118 164, 120 050 u. 120 087.

Fig. 97.



Auf die maschinenmässig betriebenen Beschickungsvorrichtungen von J. Meldrum (D. R. P. Nr. 115 686), — G. Schneider (D. R. P. Nr. 122 925), — A. Piontek (D. R. P. Nr. 114 909), — W. Holdinghausen (D. R. P. Nr. 119 165), — A. Hofmann (D. R. P. Nr. 121 614), — H. Böttger (D. R. P. Nr. 116 063) sei verwiesen.

Rauchverbrennung durch Lufteinblasen nach W. Staby (D. R. P. Nr. 122 719 u. 122 903), — durch Wechselfeuerung nach B. O. Holder (D. R. P. Nr. 120 962) und E. Herbst (D. R. P. Nr. 123 864); — Vorfeuerung nach P. Halfmann (D. R. P. Nr. 122 524). — Nach C. John (D. R. P. Nr. 120 714) gelangen die Rauchgase in eine Kammer, von welcher die einen oben offenen Raum bildenden und durch Platten abgedeckten Hohlstäbe abzweigen, derart, dass die Rauchgase aus den Innenräumen der Hohlstäbe durch die seitlichen Oeffnungen zwischen den Abdeckplatten und den Seitenwänden der Hohlstäbe austreten und so dem Brennstoff zugeführt werden, wodurch Rauchverbrennung herbeigeführt werden soll. (Undurchführbar. F.)

Rostfeuerung für Dampfkessel. Nach E. Ott (D. R. P. Nr. 120 796) wird ein Theil der Verbrennungserzeugnisse nach Durchströmung einer mit Luft gespeisten Mischkammer in die Aschenkammer unter den Rost geblasen. Hierbei erfolgt die Ansaugung der Feuergase und Luft aus der Mischkammer durch eine maschinenmässig betriebene Saugvorrichtung (Flügelgebläse). Das durch jene Einrichtung in den Aschenraum gepresste Gemisch nimmt vor dem Durchtritt durch die Roste aus einem daselbst erzeugten Regen von fein vertheiltem Wasser Feuchtigkeit auf. Man hat es auf diese Weise in der Hand, ein Rauchgasluftgemisch herzustellen, dessen Feuchtigkeitsgehalt keine schädliche Höhe erreicht, und durch die Rückführung der Verbrennungserzeugnisse

in die Feuerung das für die Erzielung völliger Verbrennung günstigste Gas, nämlich Wassergas, mit Vortheil durch die Feuerung selbst zu erzeugen. (Unglaublich.)

Vorrichtung zur selbstthätigen, absatzweisen Regelung der Luftzuführung bei Feuerungsanlagen. Nach F. Pinther (D. R. P. Nr. 119 204) wird der durch Feder- oder Gewichtsdruck verursachte Ablauf der zur Regelung der Luftzuführung dienenden Hemmvorrichtung durch geeignetes Bremsen genau dem sich vollziehenden Ent- und Vergasungsvorgang des Brennstoffes angepasst. Zu diesem Zweck ist ein in der Führung *c* (Fig. 98) zweier mit Flüssigkeit gefüllter Gehäuse *a b* leicht laufender Kolben *d*, dessen Stange *e* mit der Luftregelungsklappe in Verbindung steht, mit einer Nuth *n* versehen, welche der Hemmflüssigkeit einen schnelleren Durchgang aus dem Gehäuse *b* in das Gehäuse *a* gestattet, so lange durch die Nuth *n* eine Verbindung beider Gehäuse hergestellt ist.

Zugregler der Grüneberger Werkzeug-Werke (D. R. P. Nr. 122 292), — Szczpanik (D. R. P. Nr. 122 646), — W. Mutzberg (D. R. P. Nr. 116 064).

Tiegelschmelzofen mit in den Seitenwandungen angebrachten Luftzuführungsöffnungen. Nach E. W. Hopkins (D. R. P. Nr. 120 341) ist der den Tiegel *c* (Fig. 99) auf-

Fig. 98.

Fig. 99.

nehmende Ofenschacht *a* mit den Düsen *d* in einem Mantel *b* aufgehängt und kann zwecks besserer Zugängigkeit bei der Reinigung der Düsen aus diesem herausgehoben werden.

Muffelofen. Nach E. Defrance und J. Gerber (D. R. P. Nr. 121 616) bestehen drei Wandungen der Muffel aus Hohlsteinen *f*

(Fig. 100 u. 101) mit Oeffnungen nach dem Ofeninnern zu. Durch die Anordnung der beiden seitlichen Abzugskanäle *J*, welche durch verschliessbare Kanäle *M* mit dem Innern der Muffel in Verbindung stehen,

Fig. 100. Fig. 101.

ist es möglich, die Reductionsgase durch den Brennraum oder mit Umgehung desselben unmittelbar in den Schornstein zu leiten. Im letzteren Falle wird der Kanal *M* mittels Ventil *V* geschlossen, im ersteren geöffnet.

Ofen zur Müllverbrennung von H. Ochwat (D. R. P. Nr. 123 239) und J. F. Lester (D. R. P. Nr. 123 347).

Zuführungsvorrichtung für Kohlenstaubfeuerungen nach E. H. Hurry (D. R. P. Nr. 116 770 u. 119 642). Eine wagrecht unter dem Zuführungsrumpf oder mehrere, von Rohren umgebene, senkrecht im Zuführungsrumpf angeordnete Hilfsschnecken führen den Kohlenstaub einer grösseren Schnecke zu, welche denselben in Form einer Wolke von gleichbleibender Dichtigkeit in die Feuerung bringt. — Kohlenstaubfeuerung nach M. Wagner (D. R. P. Nr. 122 810), — F. N. Spear (D. R. P. Nr. 120 674), — S. M. Trapp (D. R. P. Nr. 119 814).

Kohlenstaubfeuerung. Nach O. Trossin (D. R. P. Nr. 116 577) fällt der mittels eines Schaufelrades gelockerte Kohlenstaub durch eine mit Oeffnungen versehene Trennungswand auf einen durchlochten, sich drehenden Cylinder mit rauher Oberfläche, aus dessen Innerem durch eine Längsdüse oder einen Spalt ein Gebläsestrom austritt und den durch den Cylinder aufgelockerten Kohlenstaub in die Feuerung bläst.

Oelfeuerung mit Streudüse. Nach Gebr. Körting (D. R. P. Nr. 121 319) wird der zur Verbrennung dienende Luftstrom in mehrere abgegrenzte Strömungen zerlegt, welche ihren Weg theils sofort nach dem Innern des Feuerraums, theils in Kanälen oder Spalten an den Wandungen des Feuerraums entlang nehmen und erst später in den

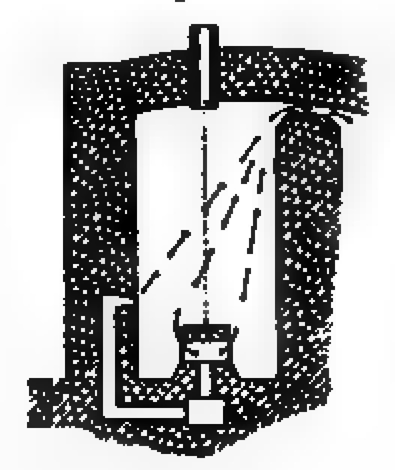
Feuerraum münden, wodurch die Bildung einer Koksschicht an den Wandungen des Feuerraums verhindert wird. — Kohlenwasserstoffbrenner von B. F. Weber (D. R. P. Nr. 118916) und A. L. Barber (D. R. P. Nr. 117222 u. 122338).

Masutfeuerung. Nach Forselles (Tekn. Tids.) bewährt sich die neue Kammerverbrennung. Eine solche Kammer besteht am einfachsten aus einem rechteckigen Raum, in dessen Decke man Röhren stellt, durch die der Masut vertheilt wird und in dessen Boden sich ein Kanalsystem befindet, durch welches die Verbrennungsluft eintritt. Die Kammergrösse hängt von der stündlich zu verbrennenden Masutmenge ab. Die Kammerhöhe beträgt mindestens 1 m; ist die Höhe geringer, so will der herabrinnende Masut nicht vergasen; bei der Ofenconstruction ist es von Bedeutung, dass man nach der grössten zuzuführenden Masutmenge genau darauf achtet, dass die Fallhöhe so wird, dass der Masut, bevor er den Kammerboden erreicht, vollständig vergasen kann. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1901, 90.) Durch ein Rohr läuft der Masut aus der Cisterne in ein Rohr, aus welchem er dann durch Hähne an die Trichter vertheilt und so die Regelung erreicht wird; das Rohr liegt unmittelbar über dem Gewölbe der Verbrennungskammer, wird einer grossen Wärmestrahlung ausgesetzt und der Masut vorgewärmt. Dies ist wichtig, da der Masut leicht flüssig wird und, vorgewärmt, in der Kammer besser vergast, was die Hauptsache ist. Deshalb liegt die Masutcisterne auch möglichst, aber nicht zu nahe, weil der Masut sich bei 100 bis 130° entzündet. Die Luft wird am besten durch Klappen geregelt und je nach der Ofenconstruction verschieden vorgewärmt. So kann man z. B. die Luft durch viele Gasrohre unter die Sohle leiten und so vorwärmen. In einem Blechglühofen erwärmt man die Luft durch die abziehenden Gase. — Zur Fabrikation von 47 mm Granaten wünschte man einen Ofen mit constanter Hitze, weshalb beschlossen wurde, das Material in Muffeln vorzuwärmen, in denen die Temperatur 1000° nicht übersteigen konnte; diese Construction (Fig. 102) gelang auch vollständig und das Ergebniss war höchst befriedigend. Durch einen unter der Esse angebrachten Kanal *a* trat die Luft seitlich ein und durch einen Mittelkanal in den Raum *k*; von hier ging sie etwas vorgewärmt durch einen Kanal *c* und 2 Kanäle *b* in den Raum k_1, wurde hier weiter stark erwärmt und zog dann durch 3 Kanäle *d* und gleich viele Supplementkanäle *s* in die Verbrennungskammer; 2 Oeffnungen *l* und eine *e* ermöglichten die Reinigung der Steine und Brücke. Die Kanäle *d* waren durchgehend, so dass sie von der Vorderseite aus gereinigt werden konnten, aber sonst waren sie vorne stets dicht geschlossen. Das in der Kammer gebildete Gas kam dann in den Raum *h* und wurde vollständig verbrannt. Die Temperatur betrug hier 2200 bis 2400° (?). Dieses Gas umspülte die Muffel oben und unten, ging, wie die Pfeile andeuten, in die beiden anderen Räume *h* und entwich nach vollständiger Ausnützung durch den Essenkanal. Die Muffeln *f* standen auf Ziegelsteinen, zwischen denen die Kanäle gingen, und diese Steine dienten somit als ausgezeichnete Wärmebehälter; die

erreichte Muffeltemperatur betrug in der ersten 960°, in der zweiten 940° und in der letzten 980°. — Die Koksbildung bildet bei der Masutverbrennung eine grosse Unannehmlichkeit; um ihr vorzubeugen, muss man die Kammer so einrichten, dass die Luft die Stelle trifft, wo der Masut auf die Kammersohle fällt. In Fig. 103 ist eine Ziegelbrücke so über die Luftkanäle gebaut, dass die eintretende Luft sich zu beiden

Fig. 102.

Fig. 103.

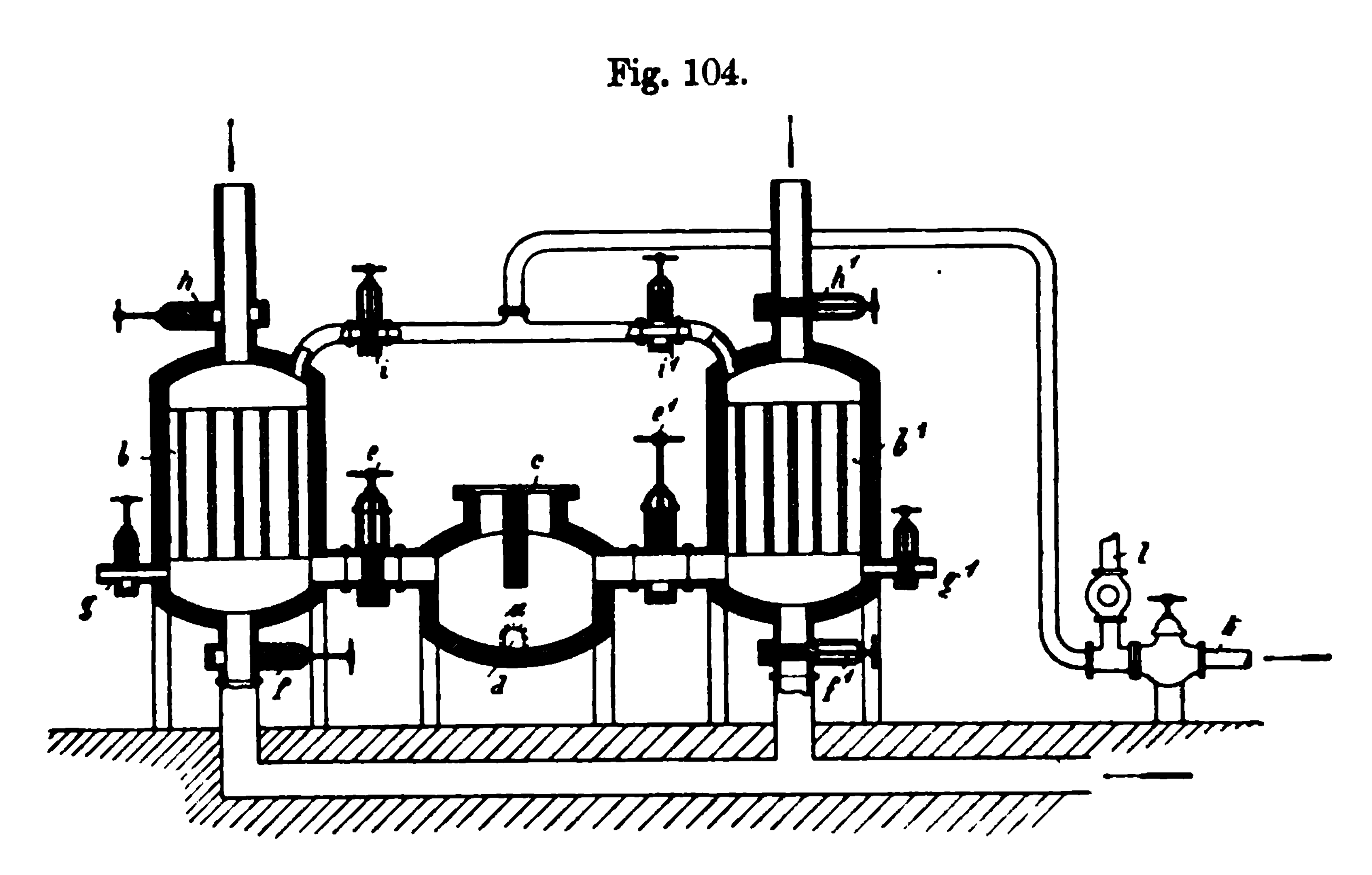


Seiten derselben theilt. Die Naphta tropft auf die Brücke, wird von der Luft getroffen und Supplementluft vervollständigt dort die Verbrennung. Einen Theil Koks kann man sich als eine Art Erhöhung auf der Brücke zurückbleibend denken, denn die Luft kann natürlich nicht immer auf die Brücke selbst gelangen. Diese Bildung kann indessen nicht sehr wachsen, denn wenn sie eine gewisse Höhe erreicht, wird sie der frischen Luft ausgesetzt; wenn auch ein wenig Koks auf der Brücke verbleibt, wirkt er auf den Ofengang nicht viel ein. — Beim Ingangsetzen des Ofens feuert man zuerst mit Holz; dann schliesst man die Feuerthür und lässt ein wenig Masut zutreten. Je höher dann die Temperatur steigt, um so mehr setzt man zu, bis das Verhältniss zwischen Masut und Luft das richtige wird und vollständige Verbrennung erfolgt. Je grösser der Ofen ist, um so länger muss man ihn vorwärmen. Man geht jetzt bei Regenerativ-Oefen immer mehr zum Kammersystem über; man baut die Kammern an beide Ofenseiten und verbindet sie mit den Regeneratoren durch Kanäle. Masut bildet reine Gase und ist leicht regelbar, so dass man leicht oxydirende oder reducirende Flamme erlangen kann. Ausser bei Martinöfen ist die Masutfeuerung bei Schweiss-, Backöfen u. dgl. angewendet und ersetzt die Steinkohle dreifach.

Verfahren zum Erhitzen von Stoffen in einem Ofen durch Einführung vorgewärmter und durch Druck weiter erhitzter Gase von R. M. Daelen (D. R. P. Nr. 117 223) ist dadurch gekennzeichnet, dass die benutzten Gase vor Einführung neuer durch Absaugung (Auspumpen) bis zur erreichbaren Leere aus dem Ofen entfernt werden. Der Arbeitsraum *a* (Fig. 104 S. 152) eines Ofens hat zum Füllen zwei dicht verschliessbare Thüren *c* und zum Entleeren eine Oeffnung *d*; Raum *a* sowie alle damit in Verbindung stehenden Räume

und Verschlusstheile, soweit sie dem hohen Druck und entsprechenden Wärmegrad ausgesetzt sind, sind mit äusserem luftdichten Metallmantel und innerem feuerfesten Futter versehen. Durch Ventile $e e^1$ kann der Arbeitsraum von den Lufterhitzern $b b^1$ abgesperrt werden, zu denen der

Fig. 104.



Eintritt des Heizgases durch Ventile $f f^1$ und der Eintritt der Luft durch Ventile $g g^1$ erfolgt, während der Austritt der Luft durch Ventile $h h^1$ und der Zutritt der verdichteten Gase durch Ventile $i i^1$ geregelt wird. Die gemeinschaftliche Leitung zu den Ventilen $i i^1$ steht bei *k* mit einer Maschine zum Verdichten und bei *l* mit einer solchen zum Auspumpen der Gase in absperrbarer Verbindung, oder es wird eine Maschine derartig eingerichtet, dass sie nach Umstellen der Steuerung die Luft oder das Gas entweder in eine Rohrleitung hineinpresst, oder aus derselben herauspumpt. — Der Raum *a* wird mit dem zu verarbeitenden Stoff gefüllt und die Lufterhitzer $b b^1$ sowie durch diese auch Raum *a* werden in bekannter Weise geheizt, bis im Raum *a* der erforderliche Wärmegrad erreicht ist, was vermittels eines ins Innere reichenden Pyrometers beobachtet wird. Hierauf wird Luft oder Gas in einen erhitzten Wärmespeicher hineingepumpt und so das darin enthaltene Gas von hoher Temperatur verdichtet und in den Arbeitsraum *a* gepresst, von wo es nach stattgehabter Wirkung entweder auf demselben Wege ausgepumpt oder durch die Oeffnung *d* bez. nach Oeffnen des Schiebers *h* (bez. h^1) durch den Schornstein abgelassen wird. Dieses Verfahren wird bis zur Fertigstellung des Erzeugnisses wiederholt und dann das Erzeugniss durch *d* entleert.

Dampfkesselfeuerung mit Hilfe der Hitze der Verbrennungserzeugnisse eines explosiven Gemisches von E. Gobbe (D. R. P. Nr. 118 917) ist dadurch gekennzeichnet, dass Luft

und Gas, durch einen Schornstein angesaugt, durch eine Luftleitung bez. eine Gasleitung in eine Verbrennungskammer treten, in welcher sie sich mischen, und dass dieses Gemisch durch oberhalb der Verbrennungskammer angeordnete Brenner entzündet wird, so dass durch die Explosion die in der Leitung enthaltene Luft bez. das in der Leitung enthaltene Gas durch die mit Ventilen versehenen Leitungen in einen Luftbehälter bez. Gasbehälter getrieben werden, wo sie auf einen höheren Druck als der im Kessel vorhandene verdichtet werden und von wo sie durch mit Rückschlagventilen versehene Leitungen in eine im Innern des Kessels befindliche, aus Röhren gebildete Verbrennungskammer gelangen, in welcher das Gemisch schliesslich durch einen in der Mitte der Rohrleitung angeordneten Zünder entzündet wird, wobei in Folge dieser Anordnung des Brenners eine Entzündung des Gemisches sofort beim Eintritt in die Verbrennungskammer verhindert wird.

Die specifische Wärme der Verbrennungsproducte berechnet A. v. Jhering (J. Gasbel. 1901, 66) nach den Versuchen von Mallard und Le Chatelier bez. Berthelot und Vieille bei constantem Volum (cv) und constantem Druck (cp) für Kohlensäure:

t =	cv	cp	t =	cv	cp
0	0,143	0,189	1000	0,297	0,342
100	0,160	0,205	1200	0,318	0,363
200	0,180	0,225	1400	0,338	0,383
300	0,195	0,240	1600	0,358	0,403
400	0,210	0,255	1800	0,376	0,421
500	0,225	0,270	2000	0,389	0,434
600	0,240	0,285	2500	0,423	0,468
700	0,256	0,302	3000	0,457	0,502
800	0,270	0,315	3500	0,491	0,536
900	0,281	0,326	4000	0,525	0,570

Ferner specifische Wärmen bei constantem Volum.

	t =	0°	100	200	500	1000	1500	2000	3000	4000
H_2O	Mallard	0,316	0,352	0,388	0,498	0,680	0,858	1,045	1,409	1,774
	Berthelot	—	—	—	—	—	—	0,900	1,112	1,324
O	Mallard	0,150	0,154	0,158	0,170	0,190	0,210	0,230	0,270	0,310
	Berthelot	—	—	—	—	—	—	0,188	0,288	0,388
N	Mallard	0,172	0,176	0,180	0,193	0,215	0,237	0,258	0,301	0,344
	Berthelot	—	—	—	—	—	—	0,216	0,330	0,444

Rauchbelästigung. In einer Klage gegen eine Polizeiverfügung zur Beseitigung von Rauchentwickelung aus Schornsteinen hat das Oberverwaltungsgericht erkannt, dass die Polizeibehörden berechtigt sind, gegen die Entwickelung von Rauch einzuschreiten, wenn durch ihn Gefahren für die menschliche Gesundheit hervorgerufen werden,

dass der Begriff Gefahr sich aber nicht mit dem der Belästigung deckt, und dass eine nur mit Belästigungen des Publikums, nicht aber auch mit Gefahren für die menschliche Gesundheit verbundene Entwickelung von Rauch zu einem polizeilichen Einschreiten nicht ermächtigt.

Die Beurtheilung und Abwehr von Rauchschäden besprach H. Wislicenus (Z. angew. 1901, Sonderabdr. gef. einges., gekürzt). Die praktische Beurtheilung der Rauchschäden muss sich ebensowohl auf die inductiv-experimentell gefundenen Thatsachen, wie auf wissenschaftlich gesichtete praktische Erfahrungen stützen. Bei der Beurtheilung eines concreten Falles würde es sich um dreierlei Hauptmomente handeln:

I. Die Vorbeobachtungen, welche zur Vermuthung eines Rauchschadens führen, nebst Aufzeichnungen über die Vorgeschichte des Falles.
II. Nachweis und Beurtheilung der Schäden, ihrer Ausdehnung und des Antheils der einzelnen Rauchquellen.
III. Bewerthung des Schadens für Ersatzansprüche.

Im ersten Punkt kann der Land- oder Forstwirth um so mehr zur Vermeidung von Täuschungen und zur Aufklärung beitragen, je vollständiger seine Beobachtungen und Aufzeichnungen sind. Diese sollten umfassen: klimatische Beobachtungen über herrschende Winde zur kritischen Zeit, d. h. deren Richtung und Stärke, Niederschläge, Temperaturverhältnisse (besonders über sogen. „Spätfröste“ im Frühjahr), über das Getriebe der Insecten und sonstige reviergeschichtliche Ereignisse von besonderer Bedeutung, wie Waldstreunutzung, überhaupt Eingriffe in die Boden- und Bestandsbeschaffenheit.

Zunächst sind die Beurtheilungsmomente für den vollständigen Nachweis registrirt.

Methodik der Beurtheilung von Rauchschäden.

A. Beurtheilungsmomente.

I. Befund an Ort und Stelle:
1. Schädigungsmöglichkeit (Ursache): Art und Bedeutung der Rauchquellen.
2. Erkrankungssymptome im Einzelnen (Wirkung).
   Schädigungsgrad mit Rücksicht auf die empirische Resistenzreihe, acute Verletzungen, chronische Beschädigungen.
3. Täuschungsmöglichkeiten.
   a) Ernährungsstörungen:
      Verletzung der Wurzeln durch Thiere und Pilze.
      Bodenvergiftung durch gewerbliche Abwässer (z. B. der Montanindustrie).
      Entwässerung durch Bodeneinschnitte bei Weg- und Bahnbauten, Tunnels, Bergwerksstollen, Wasserversorgungsanlagen.
      Uebermässige Bewässerung und wechselnder Grundwasserstand.
      Bodenarmuth (falscher Standort, Streunutzung, ungenügende Düngung im landw. Betrieb).
      Bodenfrostschaden (mangelnde Wasserzufuhr von der Wurzel aus bei angeregter Transspiration in Folge plötzlichen Eintritts von Wärme), auch „Barfrost“.
   b) Directe Frostschäden („Spätfröste“), Wirkung auf die oberirdischen Pflanzentheile.
   c) Technische Fehler der forstlichen oder landwirthschaftlichen Bestands- und Bodenpflege, ungeeigneter Standort.
   d) Mechanische Verletzungen der Blätter (durch das sog. „Peitschen“ des Windes u. dgl.)
   e) Parasitäre Erkrankungen der oberirdischen Pflanzentheile (Insectenfrass, Pilzwucherungen in den Cambial- und Assimilationsgeweben).

4. **Vertheilung der Symptome nach Intensität und Ausdehnung** mit Annäherung oder Entfernung von der Esse
5. **Zusammenhang mit den herrschenden Windrichtungen**

} Gestalt der „Fangfläche“ (normal: elliptisch, in der Ebene).

II. Zweckmässige Probeentnahme für die Untersuchung im Laboratorium.

III. Untersuchung im Laboratorium:

1. **Zuwachsgang** (bei Waldschäden): Lineare (Durchmesser-) Zuwachsmessungen an den Stammscheiben der Probebäume; graphische Darstellung, Zusammenfall des Knicks der Zuwachscurve mit Inbetriebsetzung der Rauchquelle. Keine Massenzuwachsberechnungen!
2. **Pathologische Untersuchung**: Aufsuchung von Parasiten aus dem Reiche der Insecten und Pilze, mikroskopische Analyse.
3. **Chemische Analyse der Blatt- oder Nadelasche standortsgleicher Pflanzen**:

   Ermittelung von
   1. Rohasche bez. Reinasche.
   2. SO_3: a) Gesammtschwefel (Proc. SO_3 in Trockensubstanz)
      b) Gesammtschwefel (Proc. SO_3 in Asche

      } in α) exponirten kränkelnden, in β) geschützten gesunden Blattproben.

      c) Verhältniss des Gesammtschwefels der Asche von Nadeln und älteren Achsen.
      d) Sulfatschwefel ohne organisch gebundenen („bleischwärzenden“) Schwefel oder
      e) Desgl. nach Grouven's Veraschungsmethode.
   3. Chlor in Trockensubstanz und Asche (exacte Veraschung!).
   4. Fluor in Carbonat- bez. SiO_2-freier Asche (Schäden von Superphosphat-, Glas-, Emaillefabriken).

IV. Parallele zwischen Befund an Ort und Stelle (I.) und Laboratoriumsuntersuchung (III.), Feststellung des Gesammtbildes und Discussion der Gesammtergebnisse.

V. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

B. Antheil verschiedener Rauchquellen.

S = Schadenantheil.
c = Säuregehalt der Rauchgase in Volumprocent.
k = jährlicher Kohlenverbrauch.
w = zugehörige procentische Windfrequenz.
d = kleinste Entfernung.
C = Constante der schädlichen Gasart (Rauchgefahrklasse).
x = Factor zur Reduction der Entfernung bei acuten Wirkungen saurer Nebel (x etwa = 10).

$$S = \frac{c.k.w}{d^{1,5}} \cdot \frac{C}{x} = \frac{c.k.w}{\sqrt[2]{d^3}} \cdot \frac{C}{x}$$

C. Schadenwerthberechnung

auf Grund von A I, 2 und 4
„ IV
„ V
und nach besonderen Zuwachsermittelungen an Modellbäumen.

Zu der bekannten empirischen Resistenzreihe, welche an erster Stelle die empfindlichen Nadelhölzer ganz in der Reihenfolge der Ausdauer ihrer Nadeln, dann die Buchen und alle anderen Laubhölzer bis zu der rauchharten Eiche und Ahorn, andererseits die empfindlichen Obstsorten über die mässig empfindlichen Futtergräser und Halmfrüchte bis zu den resistenten üppigen Kräutern (Kartoffel und Hackfrüchte im Allgemeinen) umfasst, ist zu erwähnen, dass es nöthig ist

zwei Scalen zu unterscheiden, welche einigermaassen verschieden erscheinen bei gasförmigen und gelösten Giften, also für die Urheber einerseits chronischer, andererseits acuter Schäden. Die gegen schweflige Säure empfindlichste Tanne scheint z. B. in Folge des stärkeren Wachsüberzuges ihrer Nadeln gegen saure Nebel viel resistenter zu sein als die Fichte.

Die ausserordentlich charakteristischen Unterschiede, die man erfahrungsgemäss für die beiden Hauptarten von Rauchschäden, a) die acuten, b) die chronischen, in der Natur und im Experiment allenthalben findet, deuten schon auf eine gewisse Rauchart hin, häufig viel entschiedener, als dies in Gutachten berücksichtigt wird. Zur Charakteristik dieser beiden von Stöckhardt zuerst aus einander gehaltenen Typen werden folgende Erfahrungsregeln aufgestellt:

Acute Schäden

sind aufzufassen als Wirkung entweder abnorm hoher Concentrationen von SO_2 (etwa über 1:10000 = 0,01 Vol.-Proc. ohne scharfe Grenze!) oder durch saure Nebel der leicht condensirbaren, stark sauren Mineralsäuren HCl, H_2SO_4 einschliesslich Cl_2, am intensivsten durch die fluorhaltigen Gase HF, SiF_4 bez. H_2SiF_6.

Die Kennzeichen erscheinen bei der letzteren gewissermaassen mehr als heftige „Aetzwirkungen“ gegenüber dem Einflusse der gasförmig tief eindringenden Gifte.

Jede Pflanzenart wird betroffen. Es können unter Umständen durch einmaliges Auftreffen schon, meist durch wenige Wiederholungen, vernichtende Verletzungen auftreten, ebensowohl wie diese partiellen Verletzungen ohne Wiederholungen bei Laubbäumen gut ausheilen können.

Die vorherrschende Windrichtung ist demnach nicht so maassgeblich.

Die chemische Analyse der Blattasche versagt in den meisten Fällen.

Chronische Schäden

sind die Folge anhaltender Zufuhr mehr oder weniger verdünnter SO_2 (etwa unter 1:100000), also sowohl des im Gasaustausch der Pflanze eindringenden gasförmigen Giftes, wie seiner Lösung in den diffundirenden Säften.

Die Kennzeichen sind verschiedenartige, unregelmässige, langsam hervorkommende Verfärbungen, ähnlich, wie sie durch nicht allzu eingreifende Ernährungsstörungen aller Art verursacht werden, jedoch in ganz anderer, charakteristischer Vertheilung.

Die verschiedene Resistenz der Pflanzenspecies und selbst der Individuen macht sich so stark geltend, dass fast nur die Coniferen, darunter in erster Linie die Tanne und Fichte, betroffen werden. Bei Laubbäumen und landwirthschaftlichen Culturpflanzen sind die typischen chronischen Schäden ausgeschlossen.

Chronische Schäden stehen in deutlichem Zusammenhang mit der herrschenden Windrichtung.

Die physiologischen Functionen der ganzen Pflanze, vorzugsweise die Assimilation, d. h. die Production von Zucker, Stärke, Cellulose, Proteïnstoffen, sowie die Transspiration werden mehr und mehr gehemmt.

Die Zuwachsverluste bei der Fichte beispielsweise können schon vor den Nadel-Symptomen deutlich auftreten.

Das Gift wird fast immer in den betroffenen Nadeln so aufgespeichert, dass es durch die Analyse nachweisbar ist.

Acute Schäden an Laubbäumen und landwirthschaftlichen Nutzpflanzen, verursacht durch besondere Betriebe, können wohl neben chronischen Schäden an den empfindlichen Coniferen, verursacht durch dünnere schweflige Säure, auftreten. Im Hinblick auf die Rauchquelle und die Taxation müssen sie aber streng aus einander gehalten werden. Man kann also keineswegs die Gesammtindustrie der Umgebung beschuldigen, wenn typisch acute Schäden an Laubbäumen beobachtet werden. Wegen der Ausdehnung und wegen der leidenden Holzart, der

für alle technischen Zwecke werthvollen Fichte sind die chronischen Schäden als die weitaus bedenklicheren anzusehen. Sie ergeben meist viel höhere materielle Schadenwerthe, sofern nicht das Gedeihen von Garten- oder Parkanlagen mit ihren hohen Affectionswerthen oder Obstplantagen in Frage steht.

Sehr charakteristisch für die beiden Schadenarten und demnach in zweiter Linie für die Rauchart ist die Vertheilung der Symptome nach Intensität und Ausdehnung und ganz besonders in Verbindung mit der vorherrschenden Windrichtung. Die Gestalt der „Fangfläche" und die Steigerung des SO_3-Gehaltes mit Näherung zur Rauchquelle müssen selbstverständlich durchaus in Correspondenz stehen, aber auch wieder nur bei chronischen Schäden, wo die Zunahme oder Abnahme des Schwefelsäuregehaltes in der That häufig gefunden wird. Selten will es ein tückischer Zufall, dass die irreführenden Symptome anderer Erkrankungen die gleiche Vertheilung, wie man sie in der sog. „Fangfläche" findet, aufweisen. Natürlich sind unter Umständen kleinere Ernährungsstörungen sehr schwer zu erkennen. Am leichtesten dürfte es stets sein, parasitische Schädlinge zu entdecken und solche Symptome von Rauchmerkmalen zu unterscheiden. Die pathologische Untersuchung braucht aber meist nur in schwierigeren Fällen zum Mikroskop zu greifen. Sie ist insofern von grösster Bedeutung, als ein positives Ergebniss häufig alle weiteren Untersuchungen unnöthig macht. Freilich existiren Andeutungen, welche darauf hinweisen, dass durch Rauch geschwächte Pflanzen leichter parasitischen Infectionen anheimfallen. Diese würden dann nur secundäre Bedeutung haben. Welche Bedeutung solche Täuschungen durch Parasiten gewinnen können, erläutert ein Vorkommniss aus der Umgebung der Halsbrücker Esse. Dieser grossartige Bau ist in unverdienter Weise schlecht angeschrieben bis in sehr weite Entfernungen. In den letzten, regenreichen, den Pilzwucherungen so günstigen Jahren entstand unter den Landwirthen im Norden der Halsbrücker Esse — in der Wilsdruffer und Meissner Gegend — eine Art Panik; Obstbäume, Getreide, Futterkräuter, ja selbst die Bienen sollten seit einer Reihe von Jahren bei Südwind verdächtige Reactionen zeigen.

Ein physiologisches Gutachten von Mehner konnte Punkt für Punkt nachweisen, dass die Symptome auf parasitische Infectionen allein zurückzuführen waren, bei den Obstbäumen auf die in neuester Zeit eigenthümlich epidemisch erscheinenden Fusicladiumpilze, die Verursacher der sog. Schorfkrankheit u. s. f. Als epidemische Krankheit wird sich wohl auch das „Fallen" der Bienen herausstellen.

Acute Schäden hat man bisher in kleinen Glaskästen, chronische in Laboratoriumszimmern erzeugt, indem man stossweise und in ungewisser Wiederholung die Luft mit einer gewissen Menge schwefliger Säure aus verbrennender alkoholischer CS_2-Lösung versah. Die plötzliche Entwickelung der ganzen Masse von dem Ort der Verbrennung aus macht es wahrscheinlich, dass gelegentlich auch höhere Concentrationen, als beabsichtigt, zur Pflanze gelangten. Luftwechsel wurde geradezu vermieden.

Wislicenus hat ein eigenes ventilirbares „Räucherhaus" hergestellt, durch welches er einen annähernd messbaren Luftstrom hindurchschickt. Die Zuluft wird durch eine Lampe mit Glasdocht, welche Monate lang gleichbleibenden Verbrauch hat, mit einem gewissen Gehalt an schwefliger Säure versehen. Es tritt also während der Versuchsdauer ein giftbeladener Luftstrom ein und aus, ohne dass die Concentration wesentlich geändert wird. Seit der vorigen Vegetationsperiode wird die Versuchspflanze einfach durch eine Papierwand in zwei Hälften getheilt, von denen die eine durch kleine Fenster in die freie Luft hinausragt, während die andere im Räucherhaus mehr oder weniger misshandelt wird.

Das Resultat aller Versuche mit Steinkohlenruss, Braunkohlenruss, mit Russextracten (Phenolen, Sulfaten u. dgl.) und mit Benzinruss kann man mit Sicherheit dahin zusammenfassen, dass nur die Blattorgane weniger resistenter Pflanzen, der Weiss- oder Hainbuche und Linde, erst nach diesen die Nadeln der Fichte, und zwar ausschliesslich durch die Extractstoffe: Phenole, schwefelsaure Salze in einer Weise behelligt werden, welche als geringere Aetzwirkungen zu charakterisiren sind. Augenscheinlich bewirken die eintrocknenden Salze osmo-

tische Wasserentziehung und Austrocknung. Der Russ selbst kann als unschädlich mit Sicherheit gelten. Auch die Vermuthung, dass der schwarze Ueberzug des reinen Benzinrusses durch seine Licht-Absorption und -Umwandlung in Wärme im directen Sonnenlicht nachtheilig sei, konnte selbst bei stärkster Berussung nicht festgestellt werden. Es ist dadurch der Stöckhardt'sche Versuch mit der Fichte vom Jahre 1862 bestätigt. Eine Russplage oder Russbelästigung müssen wir ja in einem ganz anderen Sinne anerkennen; Russschäden an der Vegetation existiren praktisch nicht.

Sowie beim Brennen des Kalksteins das Calciniren, also die Kohlensäureabspaltung, einsetzt, treten im Rauch grosse Mengen theeriger Destillate auf, die als Theernebel auf die Pflanzen Aetzwirkungen ausüben.

Das Hauptinteresse beanspruchen die Rauchgasarten. Es werden gegenübergestellt:

1. als gewissermaassen normale Rauchgase die des Holzfeuerungsrauchs, der ja bei vollständiger Verbrennung praktisch frei von schädlichen Gasen ist;

2. die schädlichen „unnormalen", ausgesprochen sauren Gase, deren allgemeinster Typus im Steinkohlenrauch der Dampfkesselfeuerungen und Hausfeuerungen auftritt, während besondere, ausnahmsweise und seltene Gasarten in dritter Linie folgen.

Selbst CO_2 und H_2O, die wichtigsten Pflanzennährstoffe, können gelegentlich pflanzenfeindlichen Charakter gewinnen. Nach den Versuchen der Botaniker verträgt die Pflanze einen etwa 15- bis 20fach übernormalen Gehalt der Luft nicht mehr ohne Functionsstörungen. Nach Godlewski's Versuchen stören 5 Proc. CO_2 die Assimilationsthätigkeit lebhaft, bei 10 Proc. soll die Lebensthätigkeit beinahe = 0 sein.

Eigenthümlicherweise verzeichnet die botanische Literatur eine merkwürdige Indifferenz des CO. Erst bei über 10 Proc. CO in der Luft tritt eine Hemmung der Chlorophyllbildung mit allen ihren Folgen nach Just's Beobachtungen ein. Eine gewisse Erklärung liegt vielleicht in der Thatsache, dass Chlorophyll nicht wie Hämoglobin CO bindet.

Die merkwürdige Wirkungsweise der schwefligen Säure ist dagegen physiologisch noch nicht vollkommen geklärt, kaum so weit, bis man an das grosse Räthsel des Lebens der Zelle herankommt. Die Transspiration der Pflanze wird ganz enorm durch geringe Mengen herabgedrückt. Das hat v. Schroeder nachgewiesen.

Der Haupteinfluss ist aber ein ganz extremer Eingriff in den Chemismus der Assimilation. Die Einzelwirkungen der SO_2 sind nach den Vorstellungen, die man jetzt vom Assimilationsvorgang haben muss, in vielerlei Weise erklärlich.

Das Gift wird in den Assimilationsorganen aufgespeichert. Seine Wirkung ist aber keineswegs eine Function der aufgespeicherten Menge. Das ist bei der Anwendung der chemischen Analyse wohl zu berücksichtigen, schliesst aber nicht etwa, wie viele Physiologen wollen, die chemische Analyse als entscheidendes Moment aus.

Von allen Experimentatoren ist bisher constatirt worden, dass gerade sehr heftige, kurze und plötzliche Angriffe geradezu todtbringend sein können, ohne dass die analytische SO_3-Zahl wesentlich gesteigert erscheint, ferner dass umgekehrt sehr hohe SO_3-Gehalte bei chronischem Verlauf gefunden werden, ohne dass selbst die ersten Krankheitssymptome zu beobachten wären.

Die gesammte physiologische Störung setzt sich aus 2 Hauptwirkungen zusammen: dem Eingriff in den Chemismus der Assimilation und andererseits einer reinen Giftwirkung, d. h. Hemmung des Systems eigentlicher vitaler Vorgänge, gewisser Reizerscheinungen, Transspiration, Plasmathätigkeit, Chlorophyllbildung und Arbeit des Chlorophylls. Die erstere Störung verursacht die bekannten bedeutenden Zuwachsverluste der Holzpflanzen, ohne dass das Leben der Pflanze in Frage kommt.

Wenn wir diese unsichtbaren Rauchschäden anerkennen, so müssten wir unter allen Umständen und an allen Orten Rauchschäden anerkennen, wo über-

haupt saure Rauchgase nachweisbar sind. Das letztere ist aber für SO_2 fast überall der Fall. Für Abschätzungen hat die Intensität der Berussung der weissen Zeugstücke und vor Allem der Absättigungsgrad des Baryumcarbonats mit Schwefelsäure einige interessante Aufschlüsse gegeben.

Soweit wie die schweflige Säure sind nun die Rauchschäden natürlich nicht verbreitet. Die Thatsache, dass die besser qualificirten Holzsortimente ganz allgemein im Rückgang begriffen sind, darf gewiss nicht in diesem Sinne dem Industrierauch zur Last gelegt werden.

Einer Nachprüfung mit verbesserten Einrichtungen bedurften und bedürfen noch weiter die Experimente mit den Rauchsäuren, um hauptsächlich die unschädlichen Verdünnungsgrade etwas sicherer kennen zu lernen. Die bisher gültigen Zahlen greifen auf Stöckhardt's und v. Schroeder's gemeinsame Beobachtung zurück, wonach schon 1 Raumtheil SO_2 in 1 Million Raumtheilen Luft nach 335 Einzelräucherungen in 60 Tagen alle Merkmale chronischer Schäden hervorbrachte.

Wegen der Mängel der Versuchseinrichtungen erscheint dieser Wirkungsgrad zu hoch, d. h. die thatsächlich wirksame Concentration und der Einfluss des Ventilationsmangels sind unterschätzt worden. Nach späteren Versuchsreihen mit etwas besser regelbarem Gasdurchzug hat sich die Ueberzeugung gefestigt, dass die Concentration $^1/_{500000}$ schweflige Säure, d. i. 0,0002 Vol.-Proc., selbst bei anhaltender Zufuhr und in relativ feuchter Luft, erst im Verlaufe einer ganzen Vegetationsperiode im Stande ist, chronische Schäden an jungen Fichten zu verursachen. Einzelne Exemplare bleiben dabei noch ganz lebenskräftig. Wislicenus glaubt sicher, dass in der freien Natur mit dieser Concentration schon der Unschädlichkeitsgrad erreicht ist.

Bis dahin müssten also die Industrieabgase für junge Fichtenbestände verdünnt sein. Die Empfindlichkeit der Fichte ist in der jüngsten und ältesten Altersklasse erfahrungsgemäss am grössten, in den mittleren Altersklassen geringer. Im Verlaufe einiger Wochen wurden Schädigungen erst mit Concentrationen von rund 1 : 100000, d. i. 0,001 Vol.-Proc. schwefliger Säure unter stetiger Räucherung auftreten gesehen. Das Verhältniss 1 : 10000 = 0,01 Vol.-Proc. ist schon als sehr gefährlich für die empfindlichen Coniferen anzusehen. Die Fichte stirbt da in wenigen Tagen ab.

Die weitaus widerstandsfähigeren Laubbäume werden auch schon durch die Concentration 1 : 10000 stark behelligt.

Ein ganz anderes Wesen haben die Urheber der gewöhnlichen acuten Schäden in der Natur, die nebelbildenden Säuren H_2SO_4, HCl, HF, H_2SiF_6 neben dem Fluorsilicium. Diese treten vermuthlich immer in gelöster Form auf. Die Wirkungsweise und der Verdünnungsgrad der Lösungen ist natürlich in anderer Weise maassgeblich als bei dem weniger löslichen Gas SO_2. Dieses wird weiter vertheilt, die leicht condensirbaren Säuren um so weniger weit, je höher der absolute und der relative Wassergehalt der Abgase im Vergleich zur Aussenluft ist. Man kann diese specifischen Wirkungen künstlich durch Zerstäubung wässeriger Säuren mittels eines Inhalirapparates nachahmen.

Das Hauptergebniss dieser Versuchsreihe ist die ganz extreme Wirkung der fluorhaltigen Nebel und Gase. $^1/_{200}$ N. H_2SiF_6 schädigte die Fichte und Tanne schon nach 17maliger Bestäubung in wenigen Tagen äusserst heftig, die anderen Säuren erst allmählich nach 200- bis 350maliger Bestäubung. Die Nebel trafen an der Stelle auf die Pflanze auf, wo die feinsten Bläschen eben zu verdunsten begannen. Die gleiche abnorme Wirkung zeigte auch das Fluorsiliciumgas und die Fluorwasserstoffsäure. Mit letzterer hatte in Tharandt schon Schmitz-Dumont experimentirt und ihre Gefährlichkeit in der Verdünnung 1 : 300000 selbst für Blattpflanzen erkannt.

Der Steinkohlenrauch mit seinem ursprünglich etwa 250fach zu hohen Schwefligsäuregehalt könnte nach seiner allgemeinen Verbreitung und seinen Eigenschaften gewissermaassen als Norm gelten.

Im Umkreis von allerhöchstens 100 m von der Rauchquelle wurden geringe

acute Schäden durch Steinkohlenrauch an Coniferen beobachtet, wenn die Baumbestände wenigstens in der Höhe des Essenkopfes an steilem Hang im Osten der Esse standen: also acute Schäden niedrigster Stufe nur bei allerstärkster Exposition. Die im Mittel gewöhnlich angenommene Concentration 0,05 Vol.-Proc. SO_2 für gewöhnliche Steinkohlenfeuerungen, also die Verdünnung 1 : 2000 ergibt sich im Experiment stets als acut schädigend. In einigermaassen weiterem Abstand werden die Bäume nur in chronischem Verlauf behelligt.

In neuester Zeit ist der Streit um die ganz eigenartigen Schäden durch Ringziegelöfen wieder entbrannt. Winkler hat bei der Beurtheilung eines derartigen Falles auf den ungewöhnlich hohen Wasserdampfgehalt der Ringziegelofengase hingewiesen, der etwa 15mal den mittleren Wasserdampfgehalt der Atmosphäre übertrifft und durch Verdichtung in engem Umkreis um die Anlage die sauren Gase concentrirt beisammen hält. Das ist unzweifelhaft richtig.

Ein Ringziegelofen ist eine recht vollkommene Einrichtung zur Umwandlung der schwefligen Säure der Rauchgase in Schwefelsäure. Die heissen Verbrennungsgase mit einem extrem hohen Wasserdampfgehalt, aber gleichzeitig extremem Luftüberschuss (bis zum 7fachen des theoretischen) bestreichen vor dem Eintritt in die Esse eine höchst geeignete Contactschicht: das Gitter der zunächst noch heissen, schon partiell gebrannten, eisenoxydhaltigen Lehmziegel. Diese Contactmasse lässt wohl kaum etwas schweflige Säure hindurch. Diese trifft vielmehr, fast vollkommen in Schwefelsäure verwandelt, auf die Vegetation auf. In der That hat die Analyse Winkler's 0,0198 Vol.-Proc. SO_3 gegen nur 0,0005 Vol.-Proc. SO_2 (also $^1/_{40}$) ergeben. Das Schadenbild entspricht durchaus diesen Vermuthungen. Es ist ferner möglich, dass auch Fluorgase an dem geheimnissvollen Fall mitschuldig sind. Die Fluoride müssen durch die erwähnte Schwefelsäure, vielleicht auch schon durch das Scharfbrennen, ursprünglich als Fluorsilicium, secundär aber als Kieselfluorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoff in den Abgasen zum Vorschein kommen.

Die Thatsache, dass die allmählich in kleinen Mengen auftreffende schweflige Säure in der Pflanze selbst aufgespeichert und von der Fichte z. B. auch dauernd festgehalten wird, gibt uns eine ausserordentlich wichtige Handhabe zur Beurtheilung für den sonst so schwierigen Nachweis chronischer Schäden durch die Analyse. Diese erfordert die allergrösste Vorsicht. Eine ungeeignete Probenahme würde schon den Erfolg durchaus illusorisch machen.

Es dürfen nur Pflanzen von vergleichbaren Boden- oder allgemeiner: Standortsverhältnissen benutzt werden. Bei Ackerpflanzen ist die erfolgte Düngung zu berücksichtigen. Im Walde müssen die Probebäume auf Boden annähernd gleichen geologischen Ursprungs stehen. H. Vater hält es nach bodenkundlichen Erwägungen für die Schwefelsäureanalyse nothwendig, hierin zwei typische Gruppen zu berücksichtigen: die Bodenarten marinen Ursprungs mit relativ hohem Normal-SO_3-Gehalt und solche nicht marinen Ursprungs mit niedrigerem Gehalt. Die grössten Unsicherheiten bestehen wohl bei den jungen Alluvialböden. Diese Unsicherheiten im Verein mit sonstigen individuellen Schwankungen geben scheinbar das Recht zu einer sehr skeptischen Auffassung. Es wurde aber in der That bisher bei chronischen Schäden stets eine Steigerung des Schwefelsäuregehaltes bei rauchkranken Fichten um rund 0,2 bis 0,25 Proc. SO_3 in Trockensubstanz und rund 4 bis 6 Proc. in Asche und bei künstlich erzeugten chronischen Schäden fast dasselbe Verhältniss gefunden. Die Fehler der gebräuchlichen Analysenmethode verschwinden gegenüber diesen Steigerungen. Bei einer Einwage von etwa 20 g Trockensubstanz würde man im schlimmsten Fall durch methodische Fehler um etwa 3 Proc. falsch schliessen, d. h. $\pm$ 1,5 Proc. von der wirklich vorhandenen Menge.

Es müssen, wo es technisch irgendwie ausführbar ist, stets wenigstens 25 bis 30 anscheinend rauchkranke und annähernd ebensoviel äusserlich gesunde Probebäume als Controlmaterial gefällt und untersucht werden. Die Möglichkeit ist freilich nicht immer gegeben. Am besten vergleicht man sicher geschützt stehende gesunde Controlpflanzen, sicher gegen den Rauch und gegen Licht expo-

nirte kränkelnde Bäume, eventuell auch kränkelnde Bäume aus zweifellos geschützter Lage.

Um die Zahl der nothwendigen Analysen möglichst ohne Verringerung der Sicherheit zu vermindern und um so mehr Controlanalysen zu ermöglichen, analysirt man am besten nicht Einzelproben, sondern nach den 3 letzterwähnten Gruppen gleichtheilige Gemische der Einzelproben. Wo wünschenswerth, differenzirt man weiter nach 3 Entfernungsstufen. Für diese weitere Gruppirung möge der Leitsatz gelten:

Die Probeorte müssen nach mehreren Richtungen möglichst geradlinig von der Rauchquelle sich entfernend ausgewählt werden, und zwar etwa in der Richtung der vorherrschenden Winde, entgegengesetzt dazu und in seitlichen Richtungen.

Die Reisigproben mögen stets von den exponirtesten Theilen des Baumes, also meist von der Krone entnommen, und bei Nadelproben womöglich letztjährige und ältere Nadeln getrennt untersucht werden.

Wo die Beschaffenheit der jüngsten Nadeln in den Relativwerthen ausgeschaltet werden soll, möge man gleichtheilige Gemische oder aliquote Gewichtsverhältnisse zur Einwage bringen.

Die beste Zeit zur Probeentnahme ist die zweite Hälfte der Vegetationsperiode, also etwa Ende Juli bis Anfang October. Es ist dabei auf den Grad des vorzeitigen Nadelfalls Rücksicht zu nehmen. Das gilt ja schon symptomatisch: Wenn die älteren und ältesten Nadeljahrgänge noch vollzählig vorhanden sind, so sind beträchtliche Schäden sehr unwahrscheinlich. Das theilweise Fehlen hat keinen wesentlichen Einfluss auf das Analysenergebniss, weil die betroffenen Nadeln unter allen Umständen SO_2 aufspeichern, auch wenn sie grün bleiben und nicht vorzeitig fallen. Man muss dann nur gleichtheilige Gemische der verschiedenen Nadeljahrgänge analysiren.

Die Analyse selbst erfordert ebenfalls in mehrfacher Hinsicht besondere Maassnahmen. Aussichtsvoll erscheinen am ersten die Verfahren, welche den Sulfatschwefel der Blattorgane getrennt von dem organisch gebundenen Schwefel zu bestimmen gestatten. Durch die aus der Luft zugeführte schweflige Säure kann ja wesentlich nur der Sulfatschwefel vermehrt werden, während andererseits der organische Schwefel gerade die grossen individuellen Verschiedenheiten aufweisen wird. Die Veraschungsmethode von Grouven scheint eine getrennte Ermittelung der beiden Schwefelarten am einfachsten zu ermöglichen. Wenn ferner die kleinen Mengen der Halogene Cl und F in der Asche quantitativ zuverlässig ermittelt werden sollen, so ist zunächst ein besonderes Veraschungsverfahren anzuwenden (s. Apparate). Diese Veraschungsmethode ist wohl ganz unentbehrlich, wenn Spuren von Fluor in Pflanzenaschen ermittelt werden sollen. Man äschert dann am besten unter Zusatz von Calciumacetat und Kalkmilch ein.

Zwangsmaassregeln gegen Rauchschäden werden zunächst noch im Einzelfall den polizeilichen, ortsbehördlichen Anordnungen oder dem gerichtlichen Austrag überlassen. In vielen Fällen ist man gezwungen, selbst auf solche Mittel zu verzichten und tritt dann zunächst künftigen Verlusten nur durch das complicirte und kostspielige gerichtliche „Verfahren zur Sicherung des Beweises zu ewigem Gedächtniss“ entgegen, das den Experten die weitest gehenden Untersuchungsarbeiten auferlegt. Verweigerung der Concession bei Neuanlagen, Ankauf der umliegenden Feld- oder Waldparcellen durch die Fabriken, das sind solche Gewaltmittel, welche aber nur Nothbehelf sind und das Uebel nicht bei der Wurzel fassen. Das radicalste Mittel, die Concessionsverweigerung ist gewiss für projectirte Betriebe der höchsten Gefahrklasse, besonders im Westen benachbarter werthvoller Pflanzenbestände, durchaus angebracht.

Durch solche Gewaltmaassregeln werden manche Schäden materiell ausgeglichen, manchmal mit ganz enormem Aufwand. In diesem Sinn sind z. B. die grossen Ersatzleistungen bekannt geworden, welche einzelne Fabriken und Ziegeleien an die Stadt Schneeberg zu zahlen gehabt haben, Summen von 4000, 10000,

55000 Mark, ja zum Ankauf einer städtischen Waldparcelle musste eine einzige Fabrik 120000 Mark aufwenden.

Die Forstkreise haben selbstverständlich vielfach die Frage bearbeitet, wie weit man der Gefahr durch forsttechnische Maassnahmen begegnen kann, etwa dadurch, dass man die rauchempfindliche Fichte durch reine oder Mischbestände rauchhärterer Holzarten (die Laubhölzer Eiche, Birke, Buche) oder schliesslich durch die weniger empfindlichen Coniferen: Lärche, Weymouthskiefer und gemeine Kiefer ersetzen würde. Ja, die Stadt Chemnitz hat in der That in ihrem schwer betroffenen Zeisigwald, um dessen völlige Vernichtung zu vermeiden, bereits 30 Proc. der ganzen Waldfläche in Laubholzwaldung umgewandelt. Das kann in grossem Maassstabe keineswegs in den Staatsforsten geschehen. Die Fichte ist eben die nach allen technischen Eigenschaften werthvollste, ertragreichste Holzart, besonders für die Standortsverhältnisse unserer Mittelgebirge, ja auch der Ebene, soweit diese nicht den Landwirthschaftscharakter der Aue oder Flussniederung besitzt.

Die „Forstwirthschaft im Rauch" ist im J. 1897 eingehend auf der Versammlung des Sächsischen Forstvereins zu Zwickau verhandelt worden. Das Resultat aller bisherigen Bemühungen von dieser Seite musste schliesslich die Zurückweisung der Abwehrversuche und Einrichtungen an den Rauchproducenten sein. Auf den technischen Maassnahmen der Fabriken ruhen also allein alle Hoffnungen. Es ist aber auch ganz selbstverständlich, dass die Industrie nicht eher an solche freiwilligen Complicationen und Erschwerungen ihres Betriebes herantritt, als bis zwingende Gründe entstehen und einfache Mittel in Aussicht sind.

Dass im technischen Maassstabe das Reinwaschen der schwefligsäurearmen Abgase mit Wasser nicht wohl durchführbar ist, hat sich überall in der Praxis erwiesen. Wenn die Cl. Winkler'sche Regenkammer oder das Winkler'sche Verfahren: die Ueberladung mit Wasserdampf und Ausscheidung der Säure durch Condensation bei Ultramarinöfen zu ganz augenfälligen Erfolgen geführt hat, so liegt das eben an den hochhaltigen Abgasen. Bei Ringziegelöfen hat sich der Wirkungswerth gegenüber

$SO_3 + SO_2$ zu 91,7 Proc.,
HCl „ 59,0 „

herausgestellt.

Nach Versuchen von Schröder bietet es selbst in dem kleinen Maassstabe und mit den wirksamsten Absorbentien der Analyse kaum überwindbare Schwierigkeiten, in einem abgekühlten, aber schnellziehenden Strome von Verbrennungsgasen mit wenig SO_2 diese ganz zurückzuhalten. Man konnte so nicht mehr wie 69 bis 77 Proc. des angewandten Gesammtschwefels wiederfinden. Wie viel schwieriger ist das bei den heissen, grossen Gasmassen der Technik und mit weniger wirksamen Absorptionsmitteln.

Für die Gasmassen der Halsbrücker Esse würde man nach einer Berechnung der dortigen Techniker täglich 15000 cbm Wasser brauchen, nur um die Concentration der Abgase von 0,29 Vol.-Proc. auf diejenige des gewöhnlichen Steinkohlenrauchs 0,05 Proc. herabzusetzen. Aber auch an das billigste basische Absorbens, den Kalkstein, ist nicht zu denken. Die 3798 k SO_2, welche aus den ursprünglichen 4583 zu entnehmen wären, würden täglich 6246 k 95proc. Kalkstein verbrauchen.

Ein gewisser Antheil der schwefligen Säure kann durch keine Mittel zurückgehalten werden; er entweicht in die Atmosphäre und verübt da seine Missethat bei Gelegenheit unweigerlich. Diese Gelegenheit ist natürlich nur gegeben, wenn die Rauchgase mit zu hoher Concentration, also wenigstens mit $\frac{1}{500000}$ bis $\frac{1}{300000}$ SO_2 auf ungünstig situirte Pflanzen anhaltend auftreffen. Das sind Concentrationen, welche sich an jungen Fichten im äussersten Fall über eine ganze Vegetationsperiode hin unter stetiger Räucherung bei den ungünstigeren Versuchsbedingungen des Experimentes eben geltend machen. Wir können also an-

nehmen, dass bei der viel selteneren Bestreuung in der Natur solche Verdünnungsgrade schon eine vielfache Sicherheit gewährleisten, ja dass wir schon mit weit geringeren Verdünnungen den vollen Erfolg oder wenigstens eine gewaltigere Besserung erzielen werden, sowie eine technische Möglichkeit gegeben ist.

Im Nordwesten Dresdens, also in ungünstigster Richtung, schliessen sich an die Stadt ausgedehnte Kiefernwaldungen (die Dresdener Haide) an. Von Schäden hat man kaum Andeutungen bemerkt, welche auf die zahllosen Rauchquellen der Stadt (darunter viele industrielle) hindeuten würden. Dresden producirt nach der jährlichen Gesammtkohleneinfuhr zu Wasser und zu Land etwa 63160 k = 22500 cbm SO_2 täglich. Das ist etwa das 13fache der Halsbrücker Masse, deren Spuren man bis auf 12, ja 14 k weit in den westlichen Theilen des Tharandter Waldes erkennen will.

Es darf freilich nicht vergessen werden, dass die vorwiegende Holzart der Dresdener Haide die schon ziemlich rauchharte Kiefer ist und dass die Hausfeuerungen der Stadt im Sommer weit weniger Heizgase produciren als im Winter, wo die Assimilationsthätigkeit ruht. Zweifellos sind aber einige andere Umstände maassgeblich: die niedrigere Concentration der gewöhnlichen Steinkohlenverbrennungsgase (etwa $^1/_6$ bis $^1/_5$ der Halsbrücker Abgase), die gute Durchmischung in Folge der Luftwirbelungen an der vielfach geklüfteten Oberfläche des riesigen Häusercomplexes und schliesslich die vorzügliche Infiltration der Gesammtmasse in die Atmosphäre aus zahllosen kleinen, über eine grosse Fläche ausgestreuten Schornsteinen.

Dass die natürliche Verdünnung unter solchen Umständen relativ schnell den Unschädlichkeitsgrad erreicht, geht auch aus einer einfachen Ueberlegung hervor.

Von den gleichen Rauchquellen wird etwa 200mal so viel CO_2 in die Luft gesandt als SO_2 und trotzdem ist die Steigerung des Kohlensäuregehaltes so gering, dass sie in der Stadtluft selbst analytisch durchaus nicht leicht nachweisbar ist.

Die Halsbrücker Esse, die einen Bauaufwand von 130000 Mark verursachte, ragt bis auf 140 m in die verwehende Atmosphäre hinein. Der Erfolg gab sich wohl dadurch zu erkennen, dass die nähere Umgebung ihre Culturfähigkeit wiedergewann. Aber die gleichmässig strömenden Westwinde treiben den Gasstrahl nur unvollkommen verdünnt nach dem Tharandter Fichtenwald hinüber.

Mit Mühe bringt man durch Schleuderräder die Gase zum Ausfluss aus der Esse. Schon dort führt man Luft in die Esse hinein und hat dadurch die ursprüngliche Concentration der Abgase von 0,5 Vol.-Proc. auf 0,29 gebracht. Nach und nach hat man weiter an Stelle der Flammöfen geschlossene Muffelöfen eingerichtet und die Röstgase mehr zur Schwefelsäurebereitung genutzt. So setzte man die Concentration schliesslich bis auf 0,26 Proc. herab. Damit scheint man nun an der Grenze des Möglichen angelangt zu sein [1]).

Gerade der Mangel solcher Wirbelungen in den gleichmässig strömenden höheren Luftschichten bei westlichen Winden und das Fehlen des Vertheilungsbestrebens in den Rauchgasen selbst ist sicher die Ursache der ungenügenden Verdünnung auf natürlichem Wege. Der Rauch der Dampfer auf See wird meilenweit als compacter Faden beobachtet. Nun, man kann der Natur zweifellos durch technische Einrichtungen diese Aufgabe erleichtern, und es scheint, dass für die schweflige Säure überhaupt die einzige Möglichkeit in der Verdünnung liegt. Wislicenus hat zwei vorläufige Constructionen von „Gebläseessen“ versucht. Die Einrichtung ist so gedacht, dass eine Doppelesse, etwa nach Nutzung

1) Einer nachträglichen brieflichen Mittheilung des Freiberger Oberhüttenamtes zufolge hatten die letzten Bemühungen doch den Erfolg, dass im Durchschnitt des Jahres 1900 nur noch 0,16 Proc. SO_2 in den Halsbrücker Essengasen gefunden wurden. Die weiter oben angegebenen Zahlen wären demnach für die dortigen Hüttenwerke entsprechend herabzusetzen; für andere Hüttenwerke zunächst nicht.

der sonst verlorenen Wärme und eventuell nach dem Waschen, die Abgase verdünnt, in wirbelnde Rotation versetzt und mit möglichster Stosskraft in die Atmosphäre verstreut. Die Esse kann natürlich nur mit künstlichem Zug durch Ventilatoren betrieben werden.

Ob man die Luft durch die äussere Mantelesse oder durch den inneren Gebläseschlot zuführt, bleibt für das Princip zunächst gleichgültig. Vermuthlich würde bei nicht allzu grossen Gasmassen die Luft am besten vom äusseren Kamin aus zugeführt.

Wenn man mittels dieser Propeller die gesammte Ventilation der Fabrikräume, etwa auch die Abführung der Kohlensäure aus Kalk- und Magnesitöfen, betreiben, andererseits durch völlige Ausnutzung der Wärme die Beheizung der Räume oder das Vorwärmen des Kesselspeisewassers verbinden würde, so würde man schliesslich ein organisches System der Feuerungsanlagen mit höchstem sachlichen und ökonomischen Effect gestalten können. Der Schornstein muss ein baulicher Organismus werden, welcher eine höhere Aufgabe erfüllt, als bloss die nöthige Verbrennungsluft zu liefern. Er soll unsere Nutzpflanzenbestände vor einer Krankheit der Uebercultur, der Schwindsucht, bewahren, so viel er kann. Seine wichtigste Aufgabe ist es, dass er dem letzten nicht condensirbaren Rest der schwefligen Säure die Gelegenheit verschafft, sich bis zur Unschädlichkeit zu verdünnen.

Zündmittel.

Zur Herstellung von Sicherheitszündhölzer verwendet H. Priester (D. R. P. Nr. 116955) Zinksulfid, hergestellt durch Glühen von Zinkoxyd mit Schwefel. Die Zündmasse wird in der Weise hergestellt, dass etwa 10 Proc. Klebestoff (Dextrin, Gummi, Leim) in der fünffachen Menge ihres Gewichtes Wasser gelöst, hierauf mit etwa 60 Proc. chlorsaurem Kali, 8 bis 10 Proc. Zinksulfid, 5 bis 6 Proc. Acaroidharz, 0,1 bis 0,2 Proc. doppeltchromsaurem Kali und etwa 15 bis 17 Proc. Füllstoffen (Quarzmehl, Glasmehl, Zinkweiss, Kaolin, Eisenoxyd u. dgl.) gemischt und dann gut vermahlen werden.

Zündmasse für an jeder Reibfläche sicher zündende Streichhölzer von J. Landin (D. R. P. Nr. 120085). Zündmassen dieser Art, welche amorphen Phosphor u. U. unter Zusatz von anderen leicht verbrennbaren Stoffen, wie z. B. Nitrocellulose u. dgl., zusammen mit Sauerstoffträgern enthalten, müssen bekanntlich zwecks Verhinderung einer explosionsartigen Verbrennung den Zusatz eines Reibungsmittels, wie Glaspulver, Sand oder dgl., erhalten. Durch die bisher bekannten Zusätze wurde allerdings die explosive Wirkung abgeschwächt, aber auch die Entzündung der Masse unsicher gemacht. Gibt man einer solchen Masse aber eine Beimengung von langsam verbrennenden Metallcyan-Doppelverbindungen, wie die Ferrocyanverbindungen Pariserblau (Ferriferrocyanid) und Turnbullsblau (Ferroferricyanid), so erreicht man sowohl eine Verlangsamung der Verbrennung als auch eine vollkommen sichere Zündung der Masse. Man kann diesen Ferrocyanverbindungen auch Stoffe zusetzen, welche solche langsam verbrennenden Doppelverbindungen enthalten, wie z. B. gebrauchte Gasreinigungsmasse. — Als Beispiel einer guten, in dieser Weise hergestellten Zündmasse wird folgende Zusammensetzung angegeben:

12 Th. gebrauchte Gasreinigungsmasse,
24 „ Pariserblau,
10 „ amorpher Phosphor,
85 „ chlorsaures Kali,
25 „ Glaspulver.

Die Zündmasse, welche nach Purgotti (D. R. P. Nr. 119803) zur Herstellung von phosphorfreien Streichhölzern benutzt werden soll, enthält als wesentlichen Bestandtheil Rhodanchromammonium-Verbindungen, d. h. Salze der Rhodanchromammonium-Wasserstoffsäure $(CNS)_4 N_2CrH_6 — H$. Diese sind (angeblich) chemische Verbindungen, welche sich sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften wie auch ihrer durch die allgemeine Formel $(CNS)_4 N_2CrH_6 — Me$ gegebenen Zusammensetzung von Rhodanmetallen unterscheiden. In diesen Verbindungen ist das Chrom mit der organischen Gruppe innig verbunden und wirkt nicht als Base, sondern bildet thatsächlich einen Theil des Säureradicals, etwa wie das Eisen in den Kaliumeisencyaniden. Es sind verschiedene Salze der Rhodanchromammonium-Wasserstoffsäure bekannt, von denen insbesondere das chromammonsulfocyansaure Ammon $(CNS)_4 N_2CrH_6 — NH_4$ und hauptsächlich das chromammonsulfocyansaure Kupfer $[(CNS)_4 N_2CrH_6]_2Cu_2$ in Verbindung mit oxydirenden Stoffen und solchen, die die Zündfähigkeit erhöhen, zur Herstellung unserer Zündmasse benutzt werden sollen. Als Mischungsbeispiele werden die folgenden angegeben:

I.

$[(CNS)_4N_2CrH_6]_2Cu_2$	60
ClO_3K	200
$(ClO_3)_2Ba$	60
$SO_4(NH_4)_2$	24
Schwefel	30
CrO_4Ba oder Zn	30
Glas	120
Leim	30
Wasser ungefähr	250

II.

$[(CNS)_4N_2CrH_6—NH_4]$	60
ClO_3K	230
CrO_4Ba	30
Schwefel	70
Glas	120
Arabisches Gummi	35
Wasser ungefähr	250

Von diesen zwei Gemischen ist das erste vorzuziehen. Die Zündmasse kann auf Zündhölzer, welche mit Paraffin oder Schwefel präparirt sind, aufgebracht werden, ebenso wie auf entsprechend vorbereitete Wachskerzchen u. dgl. Diese Zündmasse besitzt dieselben Vortheile wie die gewöhnliche Phosphorzündmasse, sowohl betreffs der Anzündbarkeit an jeder beliebigen Oberfläche, Tuch einbegriffen, wie auch betreffs der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, vermeidet aber die dem Phosphor anhaftenden Nachtheile. Sie bietet allen bis jetzt bekannten mit Rhodan-

verbindungen hergestellten Zündmassen gegenüber Vortheile, insbesondere bezüglich der grösseren Zündfähigkeit an allen Oberflächen, Tuch einbegriffen, und ihrer grossen Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit. Es ist bekannt, dass die bis jetzt vorgeschlagenen und auf Rhodanverbindungen aufgebauten Zündmassen nie industriell verwendet werden konnten wegen der zahlreichen ihnen anhaftenden Fehler, so dass die in verschiedenen Ländern angestellten Versuche, um den Gebrauch solcher Streichhölzer zu verbreiten, misslungen sind. — Zur Herstellung der Rhodanchromammonium-Verbindungen in grossen Mengen eignet sich, mit einigen kleineren Abänderungen, das von Reinecke (Ann. Chem. 126, 113) dargestellte Verfahren. Anstatt aber das Kaliumbichromat in das geschmolzene Rhodanammonium nach und nach einzutragen, ist es vortheilhafter, im Voraus 5 Th. von Rhodanammonium mit 2 Th. von gepulvertem Kaliumbichromat zu mischen und dann die Mischung bis auf 120 bis 130° zu erwärmen; dadurch geht die Reaction viel ruhiger und gleichmässiger vor sich. Für diesen Zweck wird ein geeignetes Mischgefäss verwendet. Wenn man das sich entwickelnde Ammoniak wieder gewinnen will, so muss das Gefäss mit luftdichtem Deckel und Rohrleitung versehen sein, durch welche das Ammoniak in einen Behälter mit Wasser geleitet wird. — Die Mischung wird auf 120 bis 130° erwärmt; bei diesem Wärmegrad schmilzt die Mischung langsam, und die Reaction geht allmählich vor sich und das Ammoniak entweicht ganz ruhig, ohne dass die noch nicht geschmolzene Masse irgend einen Uebelstand verursachte. Darauf wird allmählich die Temperatur auf 170° erhöht und diese Temperatur bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung beibehalten. Die erkaltete feste Masse wird feucht gemahlen und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene rohe Ammoniumsalz der Rhodanchromammonium-Wasserstoffsäure braucht man nur zu trocknen, um es ohne Weiteres zur Herstellung der Zündmasse zu verwenden. . Zur Herstellung des Kupfersalzes wird das erwähnte Ammoniumsalz in vielem Wasser gelöst und dieser Lösung die nöthige Menge einer Mischung von Ferrosulfat und Kupfervitriol, ebenfalls beide in Wasser gelöst, beigefügt. Der gelbe Niederschlag von Rhodanchromammonium-Kupfer wird gewaschen und getrocknet. Anstatt des Ferrosulfates kann auch Natriumbisulfit verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von an allen Reibflächen sich entzündenden phosphorfreien Zündhölzer von S. L. Fog und A. G. Kirschner (D. R. P. Nr. 122804) ist gekennzeichnet durch die gemeinsame Anwendung eines oder mehrerer doppeltchromsaurer Salze eines einwerthigen Metalles mit einem oder mehreren chlorsauren Salzen eines zwei- oder mehrwerthigen Metalles als Zündmassebestandtheile. Bei der Herstellung dieser Zündhölzer verfährt man nach dem Pat. 104190 (J. 1899, 120). Auf die nun mit Baryumchlorat imprägnirten Hölzchen trägt man ein ganz dünnes Häutchen einer Zündmasse auf, die doppeltchromsaures Kalium enthält. Eine solche Zündmasse kann beispielsweise aus 24,5 Th. chlorsaurem Kali, 9,6 Th. Schwefel,

10 Th. Kupferoxyd, 5 Th. doppeltchromsaurem Kali und 5 Th. Bindemittel bestehen. Wird aus der genannten Zündmasse das doppeltchromsaure Kali fortgelassen oder wird diese Zündmasse auf ein gewöhnliches paraffinirtes Zündhölzchen (das also nicht mit chlorsaurem Baryum imprägnirt ist) aufgetragen, so wird der gewünschte Erfolg nicht erreicht. — Wesentlich ist also die Anwendung von chlorsaurem Baryum mit doppeltchromsaurem Kalium. Die übrigen Bestandtheile der aufgetragenen Zündmasse können durch gleichwerthige andere Stoffe ganz oder theilweise ersetzt werden. So kann beispielsweise das chlorsaure Kalium zum Theil durch chlorsaures Natrium ersetzt werden, wobei die Hygroskopicität des Natriumsalzes durch Zusatz von Paraffin, Harz u. s. w. aufgehoben wird; ferner kann ein Theil des Schwefels durch Schwefelantimon ersetzt werden u. s. w. In den meisten Fällen wird man die Combination des doppeltchromsauren Kaliums mit dem chlorsauren Baryum vorziehen. Jedoch steht nichts im Wege, das doppeltchromsaure Kalium durch doppeltchromsaures Natrium oder doppeltchromsaures Ammonium zu ersetzen; andererseits kann das chlorsaure Baryum durch das chlorsaure Salz eines anderen zwei- oder mehrwerthigen Metalles, beispielsweise durch chlorsaures Strontium, chlorsaures Blei u. s. w. ersetzt werden. — Versuche haben ferner ergeben, dass es nicht nothwendig ist, das Holz zuerst mit dem chlorsauren Baryum u. s. w. zu imprägniren, sondern dass man ebenfalls ein an allen Reibflächen entzündbares Streichholz erhält, wenn man eine geringe Menge des chlorsauren Salzes des zwei- oder mehrwerthigen Metalles zu einer geeigneten, beispielsweise zu der oben beschriebenen Zündmasse zufügt und diese Masse nun auf ein paraffinirtes Hölzchen aufträgt. Allerdings genügt dann nicht mehr das Auftragen eines dünnen Häutchens, sondern man muss in diesem Falle eine grössere Menge anbringen, so dass ein Zündköpfchen wie bei den gewöhnlichen Sicherheitshölzchen entsteht.

Zur Herstellung phosphorfreier und an jeder Reibfläche entzündlicher Streichhölzer werden nach F. Deissler (D. R. P. Nr. 119 010) in den bekannten, Schwermetall-Rhodanide enthaltenden Zündmassen die neben ersteren benutzten Sulfide, wie Antimonsulfid ganz oder zum Theil durch die Thiosulfate des Kupfers oder Bleis oder auch beide gleichzeitig ersetzt. Es soll hierdurch die Reactionszeit zwischen oxydirbaren und oxydirenden Stoffen in die Länge gezogen werden, ohne aber die Energie der Reaction selbst zu beschränken.

Zur Herstellung von Zündhölzern aus vegetabilischen Gespinnstfasern von A. Phister (D. R. P. Nr. 121 458) werden die mit einem Farbstoff und einem das Glimmen verhindernden Mittel imprägnirten Fäden der Dicke der Zündhölzer entsprechend in mehreren parallelen Lagen neben einander durch ein mit Holzstoff vermischtes gefärbtes Klebemittel geführt, Klebe- und Füllmittel hierbei zwischen die Fäden eingestrichen oder eingepresst und die austretenden Fadengruppen durch Zieheisen in einen Trockenraum eingeführt, um als Fadenstränge

auf einem möglichst langen Wege getrocknet und schliesslich durch Polirwalzen geglättet zu werden.

Die Herstellung von Streichhölzern ohne Kopf von P. Bergsoe (D. R. P. Nr. 125 099) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Holz, Cellulose u. s. w. in entsprechender Form mit der Lösung eines Zündsalzes durchtränkt und sodann die Abdunstung des Lösungsmittels nur an den beiden Endflächen oder an einer derselben bewerkstelligt, zum Zwecke, eine Anreicherung des Zündsalzes an diesen Streichholzendflächen zu erzielen. Man kann entweder das fertig geschnittene Holz in die Lösung des betreffenden Zündsalzes eintauchen und, sobald sich dasselbe vollständig angesaugt hat, in Rahmen derart verpacken, dass die Verdunstung des Wassers nur an den beiden oder an einer Endfläche der Hölzer stattfindet, oder aber man kann die aus Holz, Cellulose oder dgl. bestehenden Streichhölzer zu einem Block zusammenfügen, diesen in die Lösung des Zündsalzes eintauchen und behufs Trocknung wie vorhin behandeln; man kann schliesslich auch das Holz, Cellulose u. dgl. in seiner ursprünglichen Form, also in grossen Stücken, durch Eintauchen in die Lösung des Zündsalzes tränken, sodann dieses noch nasse Material zerschneiden, die so hergestellten Streichhölzer zu Blöcken vereinigen und trocknen. Es kann auch schliesslich das ungeformte Material mit der Lösung des Zündsalzes getränkt und sodann die Trocknung desselben nur an den beiden Endflächen oder an einer derselben bewerkstelligt werden, worauf man aus diesem Material die Streichhölzer anfertigt.

Statistik.

Preussen lieferte im J. 1900:

Steinkohlen	101 966 158 t
Braunkohlen	34 007 542
Asphalt	23 891
Erdöl	27 731

Im 1. Halbjahr 1901 bez. 1900 wurden gefördert:

	1901	1900
Steinkohlen . . .	49 828 383 t	49 619 150 t
Braunkohlen . . .	17 966 766	15 934 717

Bericht des deutschen Braunkohlenindustrievereins für April 1900/01. Die Vereinsstatistik, welche sich ausser auf Preussen auf die Nachbarländer Sachsen, Thüringische Staaten, Altenburg und Anhalt bezieht, ergibt von den Vereinswerken eine Gesammtförderung von 21 350 121 t Rohkohlen. Vergleicht man die Förderung des Vorjahres (eingeklammert) mit der des Berichtsjahres bei den Werken, welche zur Vergleichung herangezogen werden können, so ergibt sich in 1900 gegen 1899 mit 18 754 798 t eine Zunahme von 13,8 Proc. Ferner producirten 79 Werke bez. Fabriken 3 107 406 (2 583 970) t Briketts,

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlennoth (Braunschweig 1901).

41 Werke bez. Fabriken 325 100 134 (318 420 647) Stück Nasspressstein, 41 Theerschweelereien 53 872 (53 941) t Theer und 307 534 (274 290) t Grudekoks, sowie 12 Mineralöl- und Paraffinfabriken 5062 (5934) t Hartparaffin, 2468 (2014) t Weichparaffin, 7341 (7443) t Paraffinkerzen, 3367 (4151) t Solaröl, 6622 (7423) t gelbes Paraffinöl, 23 687 (25 481) t dunkles Paraffinöl.

Rheinische Braunkohlenindustrie. Die Förderung betrug im Oberbergamtsbezirk Bonn, wobei die kleine Förderung im Westerwald eingeschlossen ist, 1895: 1 682 000 t, 1896: 1 982 000 t, 1897: 2 288 000 t, 1898: 2 754 000 t, 1899: 3 956 000 t, 1900: 5 197 000 t. Die Erzeugung und der Absatz von Braunkohlenbriketts im Bezirk während der letzten 10 Jahre geht aus der nachfolgenden amtlichen Zusammenstellung hervor.

	1891	1895	1899	1900
Gesammterzeugung	171 660	410 020	929 300	1 274 800 t
Gesammtabsatz	156 390	388 590	880 590	1 268 200 t
Davon Local-(Land-)Absatz	35 650	136 250	110 570	114 000 t
„ Eisenbahnabsatz	120 740	252 340	770 020	1 154 200 t
Hiervon nach Holland u. der Schweiz	86 710	103 720	146 090	185 700 t
„ Absatz in Deutschland	27 890	142 510	604 810	929 900 t

Oesterreich lieferte 1899:

Braunkohle	21 751 794 t
Steinkohle	11 455 138
Koks	1 226 910

Frankreich im J. 1900:

Steinkohlenbecken	Production 1900	Production 1899
Steinkohlen und Anthracit.		
Valenciennes (Pas-de-Calais u. Nord)	20 242 345 t	19 859 979 t
Saint-Étienne (Loire)	3 815 889	3 810 233
Alais (Gard)	1 976 630	1 963 636
Creusot und Blanzy (Saône-et-Loire)	1 578 905	1 647 594
Aubin (Aveyron)	1 013 913	1 073 490
Alle übrigen Steinkohlenbecken	3 959 497	3 901 216
	32 587 179 t	32 256 148 t
Braunkohlen.		
Fuveau (Bouches-du-Rhône und Var)	563 916 t	491 261 t
Manosque (Basses-Alpes)	57 651	50 498
Bagnols, Orange (Gard und Vaucluse)	19 162	18 011
Alle übrigen Braunkohlenbecken	42 477	46 794
	683 206 t	606 564 t

Ferner wurden 99 000 t Torf gewonnen; davon wurden 1900 t Torf in den Departements Oise und Somme carbonisirt und zur Erzeugung von sog. „Pariser Kohle" verwendet, von welcher man im Jahre 1899 etwas über 760 t erzeugte und welche man durchschnittlich zu dem hohen Preise von 65 Fcs. die Tonne verkauft.

Italien förderte im J. 1899 nur 388 534 t Anthracit und Lignit.

Canada im J. 1899 5 046 508 t Steinkohlen nebst 100 820 t Koks.

Die Konkurrenz der amerikanischen Kohle im Mittelmeer erscheint unter gewissen Bedingungen als möglich; die Thatsache, dass in den Vereinigten Staaten mehrere 10000 t-Schiffe speciell für diesen Zweck im Bau sind, lässt erkennen, dass die Amerikaner gewillt sind, den Kampf zu unternehmen; dass er nothwendiger Weise mit einem Siege für sie endigen wird, darf man immerhin bezweifeln (Glf. 1901, 761).

Kohlensilo mit Einrichtung zur Verhütung der Selbstentzündung der eingelagerten Kohle. Nach M. Buhle (D. R. P. Nr. 118244) sind die Silozellen zwecks Beschränkung der Lagerhöhe in zwei oder mehrere über einander liegende und unabhängig von einander zu beschickende Abtheilungen getheilt [1]).

Petroleumproduction, Petroleumhandel und Petroleumverbrauch. Einer umfangreichen Abhandlung in der Viertelj. f. Stat. d. d. R. 1901, 160 seien folgende Angaben entnommen:

Die hauptsächlichen Productionsländer von Petroleum sind die Vereinigten Staaten von Amerika und Russland, ferner findet sich solches in Oesterreich-Ungarn, Rumänien, Canada, Niederländisch Indien, Britisch Ostindien, Japan und Deutschland. Die Production dieser Länder ist in der Tabelle S. 171 verzeichnet. Ausserdem kommt Petroleum noch vor in Italien, Griechenland, Persien, Algier, Transvaal, Mexico, Venezuela, Argentinien, Peru, Australien und Neuseeland. Unter den wichtigen Productionsländern ragen namentlich die Vereinigten Staaten von Amerika und Russland hervor, die über $^9/_{10}$ der gesammten Ausbeute der Erde decken, die nach „mines and quarries general report and statistic" im J. 1898 15771631 t und im J. 1899 16754858 t betrug.

Für die Gewinnung von Petroleum in Amerika kommen vornehmlich folgende Bezirke in Betracht: 1. das appalachische Gebiet, 2. das Lima-Indiana-Gebiet, 3. Florence, Colorado, 4. Californien, 5. Kansas, 6. Texas und 7. Wyoming. Das älteste und ergiebigste Oelfeld ist das appalachische, das die Staaten Pennsylvanien, New-York, West-Virginien und das südöstliche Ohio umfasst; das nächstwichtigste ist das Lima-Indiana-Gebiet. Die Production betrug in t [2]):

	1890	1895	1898
Appalachisches Gebiet .	3968885	4086606	4185965
Lima-Indiana-Gebiet .	1990346	2671250	2682415

Es hat sich in den letzten Jahren in West-Virginien die Petroleumgewinnung ganz bedeutend gehoben. Es betrug dort die Production 1890 65020 t, 1891 bereits 317621 t und 1898 1797193 t. In den Staaten Pennsylvanien und New-York hat dagegen die Ausbeute an Mineralöl beträchtlich abgenommen, sie fiel von 4357219 t im J. 1891 auf 2105197 t im J. 1898. Eine bedeutende Zunahme hat auch Californien zu verzeichnen.

Deutschland besitzt Erdölquellen im Elsass, in der Provinz Hannover bei Peine und bei Wietze a. d. Aller, sowie am Tegernsee. Die Gewinnung in der Provinz Hannover war in den 1880er Jahren nicht unbedeutend. In den Jahren 1890/99 war sie gering, aber im J. 1900 nahm die Production einen wesentlichen Aufschwung und übertraf sogar die elsässische Ausbeute. Die Production im Elsass hat sich ständig und namentlich in den letzten Jahren vermehrt, nur das Jahr 1900 hat einen Rückgang zu verzeichnen. Die Entwickelung der Petroleumindustrie im Elsass zeigt nachstehende Uebersicht:

---

1) Vgl. jedoch F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlennoth (Braunschweig 1901) S. 100.

2) 1 Barrel = 132 k.

1875	742 t	1890	12977 t
1880	1053	1891	12817
1881	1237	1892	12942
1882	2169	1893	12609
1883	1198	1894	15632
1884	2775	1895	15439
1885	3087	1896	18883
1886	7696	1897	20703
1887	7892	1898	23432
1888	9150	1899	23554
1889	6532	1900	22597

Im vergangenen Jahre herrschte auf den Petroleumfeldern in Wietze a. d. Aller eine erhöhte Thätigkeit; an der Ausbeute betheiligten sich 6 Firmen. Die Production stieg sehr bedeutend, und es ist hierauf allein die Zunahme der deutschen Production zurückzuführen.

Gewinnung von Rohpetroleum in den wichtigsten Ländern in t:

Jahr	Vereinigte Staaten von Amerika	Russland	Oesterreich-Ungarn	Rumänien	Holländisch Indien (Sunda-Inseln)	Canada	Britisch Ostindien	Japan	Deutschland
1859	264								
1860	66 000	5 000							
1865	329 696	9 340		5 018					
1870	694 418	28 728		10 590					
1875	1 605 452	136 240		15 100				725	781
1880	3 469 768	358 300		15 900				4 046	1 309
1885	2 885 360	1 904 380		26 900				4 640	5 815
1890	6 048 593	3 979 510	92 640	53 300		107 020		8 160	15 226
1891	7 166 541	4 756 568	88 444	67 900		105 660	20 455	8 397	15 315
1892	6 667 206	4 896 327	89 892	82 500		109 080	29 084	10 934	14 527
1893	6 390 472	5 792 668	96 346	74 500	70 000	111 700	31 079	12 547	13 974
1894	6 518 476	5 161 707	113 992	70 550	71 000	116 000	44 506	20 712	17 232
1895	6 981 780	7 056 537	190 717	80 000	99 000	101 587	52 032	22 425	17 051
1896	8 046 768	7 106 220	264 525	75 570	152 000	101 682	60 228	31 275	20 395
1897	7 982 768	7 831 636	277 503	79 400	310 000	99 810	76 834	31 500	23 303
1898	7 308 079	8 226 438	277 675	106 570	386 000	101 928	76 207	37 500	25 989
1899	7 554 928	8 961 067	320 000	313 000		102 193	132 285		27 027
1900	8 329 279	9 833 820							50 375

Nach dem deutschen Zolltarif unterliegen Rohpetroleum, raffinirtes Petroleum und leichte Petroleumdestillate demselben Zollsatz. Die inländischen Raffinerien, welche sich mit der Reinigung, Raffinirung oder Destillirung von Mineralöl befassen, können das Mineralöl mit der Maassgabe zollfrei einführen, dass von den daraus gewonnenen Producten: Benzin, Ligroin und Petroleum-Aether, soweit diese nicht zu Schmier- und Beleuchtungszwecken Verwendung finden, unter Controle der Verwendung auf Erlaubnissschein zollfrei bleiben, die übrigen aber wie ausländische zu behandeln sind. Die näheren Bestimmungen über die zollfreie Ablassung von Mineralölen sind im Centralblatt für das Deutsche Reich von 1896 S. 593 veröffentlicht. Es werden zwei Arten von Raffinerien, Reinigungs- und Destilliranstalten unterschieden, einmal solche, die die Reinigung,

Raffinirung und Destillirung (einschliesslich der Fabrikation von Vaselinöl und Vaselin) in zollsicher abgeschlossenen Räumen und unter ständiger amtlicher Aufsicht ausführen und die in der Herstellung der Producte ungehindert sind und sodann solche, die nicht unter ständiger Ueberwachung stehen, die aber nur leichte Mineralöle herstellen dürfen, und denen lediglich Zollfreiheit für dasjenige Mineralöl gewährt wird, das zur Herstellung der in das Ausland gesandten oder an zum zollfreien Bezuge berechtigte Gewerbsanstalten abgesetzten leichten Mineralöle verwendet worden ist.

Die Fabrikate, welche aus den inländischen Raffinerien in den freien Verkehr des Vereinszollgebietes übergehen, werden wie die ausländischen Fabrikate behandelt. Eine Vergünstigung geniessen diese Raffinerien aber dadurch, dass sowohl die Gewerbsanstalten, denen die zollfreie Verwendung von leichten Mineralölen zu Lösungs- und Extractionszwecken gestattet ist (mit Ausnahme der Palmkernöl-, Gummi- und Wachstuchfabriken sowie der Stückfärbereien seidener und halbseidener Gewebe, die das leichte Mineralöl aus dem Ausland oder von inländischen Raffinerien erhalten können), als auch die Gewerbsanstalten, die Benzin, Ligroin, Petroleum-Aether zum Motorenbetrieb zollfrei verwenden, diese leichten Mineralöle nur von inländischen Betriebsanstalten zollfrei beziehen dürfen.

Es bestehen in Deutschland 13 Firmen, die sich mit der Reinigung, Raffinirung und Destillirung von unverzolltem ausländischen Petroleum abgeben. Von diesen arbeiten nur 3 in zollsicher abgeschlossenen Räumen und unter ständiger amtlicher Aufsicht; 12 Firmen verarbeiten ausschliesslich Rohnaphta und gewinnen daraus Rhigolen, Gasolin, Benzin, Ligroin und Putzöl. Eine einzige Firma destillirt und raffinirt Rohpetroleum, vorraffinirtes Petroleum, Rohnaphta und Mineralschmieröl und fabricirt daraus Rohnaphta und deren Destillate (Rhigolen, Gasolin, Benzin, Ligroin und Putzöl), raffinirtes Petroleum, flüssiges und consistentes Mineralschmieröl und Paraffin und gewinnt als Nebenproducte bez. Rückstände Petroleumasphalt und Koks.

In Raffinerien des deutschen Zollgebietes wurden im Veredelungsverkehr Mineralölfabrikate hergestellt:

Jahr	Raffinirtes Petroleum t	Rohnaphta u. andere leichte Destillate t	Mineralische Schmieröle t	Mineralöle für andere gewerbliche Zwecke als die Schmieröl-, Leuchtöl- oder Leuchtgasfabrikation zollfrei t	Benzin, Ligroin, Petroleumäther u. andere leichte Petroleumdestillate zollfrei abgelassen t
1896	16 958	11 641	1741	382	7 762
1897	16 933	15 209	1982	89	9 221
1898	19 502	19 290	2632	21	11 720
1899	17 780	21 727	3167	195	11 845
1900	17 656	19 869	3945	279	14 253

Hieraus ergibt sich, dass die inländische Raffinerieindustrie von keiner grossen Bedeutung ist. Da in Frankreich und Oesterreich-Ungarn, wo eine differentielle Behandlung der Rohöle und der Destillate eingeführt ist, sich eine blühende Raffinerieindustrie entwickelt hat, dürfte die geringe Ausbreitung der Raffinerieindustrie in Deutschland nur auf die Gleichstellung von Rohpetroleum, raffinirtem Petroleum und leichten Petroleumdestillaten zurückzuführen sein.

Bei raffinirtem Petroleum und mineralischem Schmieröl ist die im Vereinszollgebiet hergestellte und dort verbliebene Menge sehr gering gegenüber den vom

Ausland bezogenen und verzollten Mengen. Anders verhält es sich mit Rohnaphta und anderen leichten Petroleumdestillaten. Hier ist die in inländischen Betriebsanstalten gewonnene Menge ungefähr doppelt so gross wie die aus dem Ausland eingeführte.

Recht ansehnlich ist die Herstellung von zollfrei abgelassenen Mineralölproducten wie Benzin, Ligroin und Petroleumäther und anderen leichten Petroleumdestillaten; die erzeugte Menge stieg von 7762 t im J. 1896 auf 14253 t im J. 1900.

Die erhöhte Production der leichten Petroleumdestillate beruht darauf, dass sich 12 Fabriken mit der Destillirung von Rohnaphta befassen, und dass verschiedene Gewerbsanstalten, die in ihrem Betriebe zollfreie Petroleumdestillate verwenden, auf den Bezug aus inländischen Raffinerien angewiesen sind.

Eine Firma verarbeitet verzolltes russisches Mineralöl, zwei andere Firmen raffiniren dieses und inländisches Oel.

Das letztgenannte Mineralöl wird ausschliesslich von den Pechelbronner Oelbergwerken und von der deutschen Petroleumindustrie-Actiengesellschaft in Peine destillirt und raffinirt. Die Pechelbronner Oelwerke verarbeiten das an Ort und Stelle gewonnene Erdöl und stellen daraus Rohnaphta und deren Destillate, Brennpetroleum, Mineralschmieröl und Paraffin her. Die Raffinerie in Peine verwerthet das in der Provinz Hannover gewonnene Erdöl, das sich in Folge seiner Beschaffenheit nur zur Herstellung von mineralischem Schmieröl eignet.

Verbrauch von Petroleum (Rohöl, Leuchtöl, leichte Petroleumdestillate und Mineralschmieröl) nach Menge und Werth.

Jahr	Petroleum und Petroleumfabrikate im deutschen Zollgebiet						
	Inländische Gewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Bleibt zum Verbrauch im Inlande		Verbrauch im Zollgebiet auf den Kopf	
					Werth	Menge	Werth
	t	t	t	t	1000 Mk.	k	Mk.
1875	781	278 000	77 000	201 781	46 788	4,76	1,11
1880	1 309	286 478	9 444	278 343	51 628	6,25	1,16
1885	5 815	513 801	1 004	518 612	76 249	11,23	1,65
1890	15 226	710 907	510	725 623	84 832	14,68	1,72
1891	15 315	747 128	472	761 971	78 190	15,25	1,56
1892	14 527	819 220	362	833 385	73 889	16,51	1,46
1893	13 974	850 747	603	864 118	67 077	16,96	1,32
1894	17 232	866 080	1 526	881 786	58 729	17,11	1,14
1895	17 051	901 731	2 732	916 050	76 596	17,55	1,47
1896	20 395	945 739	3 290	962 844	74 979	18,19	1,42
1897	23 303	1 033 406	9 169	1 047 540	62 666	19,53	1,17
1898	25 989	1 054 830	7 602	1 073 217	80 712	19,68	1,48
1899	27 027	1 073 723	6 929	1 093 821	97 522	19,76	1,76
1900	50 375	1 117 324	6 992	1 160 707	109 421	20,66	1,95

Galizien lieferte im J. 1898 323142 t Erdöl und 7759 t Erdwachs, im J. 1900 326334 t Erdöl.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika (vgl. S. 30) lieferten im J. 1900 Erdöl:

Staaten und Districte	Barrel
Californien	4 099 484
Colorado	317 385
Illinois	250
Indiana	4 874 382
Kansas	74 714
Kentucky	29 384
Michigan	8 074
New-York	1 300 935
Ohio	22 362 730
und zwar:	
Ost- und Süd-Ohio	5 476 089
Lima	16 884 358
Mecca Belden	2 283
Pennsylvanien	13 258 202
und zwar:	
Franklin	59 036
Pennsylvanien	13 197 866
Smiths Ferry	1 300
Texas	836 039
Westvirginien	16 195 675
und zwar:	
Westvirginien	16 176 757
Petroleum	18 918
Wyoming	5 450
	63 362 704

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

Untersuchungsverfahren. Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen. Ibbotson und H. Brearly (Chem. N. 83, 122) vertheidigen ihr Bestimmungsverfahren (J. 1900, 99). Zuweilen löst sich Stahl mit 2 bis 5 Proc. Chrom nicht völlig in Salpetersäure (spec. Gew. 1,20). Man kann dann 5 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) oder etwas Flusssäure hinzufügen; am besten ist es aber, man verdünnt, nachdem die Reaction scheinbar aufgehört hatte, die Flüssigkeit mit gleichem Vol. heissem Wasser. Wird die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ durch eine essigsaure Lösung von Bleiacetat gefällt, so scheidet sich ein Doppelsalz von der Formel $Pb_3(PO_4)_2 + 24PbMoO_4$ aus, welches 0,644 Proc. Phosphor enthält. Arsen fällt bei dieser Bestimmungsweise nicht mit aus.

Zur Phosphorbestimmung in Stahlwerkslaboratorien löst Klockenberg (Stahleisen 1901, 866) den gelben Phosphorniederschlag in gemessener Natronlauge und titrirt den Ueberschuss mit Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator zurück. Zum Auswaschen des gelben Phosphormolybdänniederschlages dient Natriumsulfatlösung. Man löst 1 g Roheisen oder 3 g Stahl in 60 cc Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), versetzt nach vollständiger Auflösung die kochend heisse Flüssigkeit mit 5 cc Kaliumpermanganatlösung, kocht noch 3 Min., um phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen, löst den entstandenen Niederschlag von Mangansuperoxyd in 10 cc Ammoniumoxalatlösung, versetzt die Lösung mit 50 cc Ammoniumnitrat und 75 bis 100 cc Molybdänlösung, schüttelt 2 Min. und lässt 10 Min. an einem warmen Orte stehen. Auf ein Filter gibt man etwas Filterpapierbrei, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht Gefäss und Filter mit Natriumsulfatlösung nach, bis keine Spur Säure mehr im Filter ist. Filter und Niederschlag bringt man in ein Becherglas, setzt 10 bis 15 cc Natronlauge zu, zerkleinert das Filter, bis der Niederschlag sich gelöst hat, verdünnt mit 100 cc Wasser, setzt Phenolphtaleïn zu und titrirt mit Schwefelsäure zurück. Die Lösungen sind folgende: 20 g Permanganat in 1 *l*; 25 g

Ammoniumoxalat in 1 *l*; 15 g Natriumsulfat in 1 *l*; 740 cc $\frac{n}{1}$-Natronlauge + 260 cc Wasser; 740 cc $\frac{n}{1}$-Schwefelsäure + 260 cc Wasser, 1 cc dieser Säure oder Lauge = 0,001 g Phosphor (für Roheisen). Für Stahl verdünnt man 500 cc Normalsäure oder Lauge mit 2200 cc Wasser. 1 cc = 0,00025 g Phosphor.

Zur Bestimmung von Phosphor in arsenhaltigen Erzen, Eisen und Stahl kocht J. M. Camp (Ironag. 65, 18) die Proben mit starker Salzsäure; alles Arsen geht in Lösung und kann in entsprechender Weise abgeschieden werden.

Bei der Bestimmung von Silicium in Ferrosilicium gibt nach F. W. Bauer (Ironag. 65, 11) das Schmelzen mit Soda zu niedrige Zahlen.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens werden nach C. Zengelis (Ber. deutsch. 1901, 2046) 20 cc Eisenlösung beim ruhigen Sieden mit Zinnchlorürlösung von Zeit zu Zeit so weit versetzt, bis die Farbe der Lösung eine sehr schwache wird; man ist dann von dem Endpunkte um einige Zehntel Cubikcentimeter entfernt. Man thut zur Probe einen Tropfen Molybdänlösung in eine kleine Schale und fügt 1 bis 2 Tropfen von der siedenden Lösung hinzu. Erscheint deutlich eine helle blaue Farbe, wie die einer verdünnteren Lösung von Kupfersulfat, so ist die Reaction beendet; sonst muss man noch einen Tropfen Zinnchlorürlösung hinzugeben, eine Minute wenigstens sieden lassen und wieder probiren.

Analyse von Wolfram- und Chromstahl. O. Herting (Z. angew. 1901, 165) kritisirt das Verfahren von Mc. Kenna; dieser (das. S. 828) weist diese Angriffe zurück.

Manganbestimmung. Fügt man nach G. v. Knorre (Z. angew. 1901, 1150) in der Kälte zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes Ammoniumpersulfat, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar; erhitzt man indessen die Flüssigkeit zum Sieden, so tritt Trübung ein und es scheidet sich ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat aus; hat man einen reichlichen Ueberschuss von Persulfat zugesetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt, so fällt das Mangan quantitativ aus und das Filtrat vom entstandenen braunen bis braunschwarzen Niederschlage ist manganfrei. Diese Reaction beruht offenbar darauf, dass das Manganpersulfat nur in der Kälte beständig ist, dagegen bei Siedehitze sich entsprechend der Gleichung:

$$MnS_2O_8 + 3H_2O = MnO_2, H_2O + 2H_2SO_4$$

unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung freier Schwefelsäure zersetzt. Die Menge des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats lässt sich dann nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags in bekannter Weise auf maassanalytischem Wege ermitteln, z. B. durch Lösen des Superoxyds in einer gemessenen Menge von titrirter, überschüssiger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Ferrosulfat, Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure und Zurücktitriren des Ueberschusses mit Kaliumpermanganatlösung.

Zur Bestimmung des Mangans in Stahl und Eisen werden nach E. Börner (Stahleisen 1901, 1167) 2 g der Probe in einem Erlenmeyerkolben unter Zusatz von 60 cc Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) gelöst. Man erhitzt hierauf zum Sieden und fügt zu der Lösung eine Messerspitze voll Baryumsuperoxyd hinzu (0,03 g genügen). Nach beendigter Lösung des letzteren wird die Flüssigkeit mit 5 cc conc. Salzsäure versetzt und 2 bis 4 Minuten gekocht. Man setzt nun noch 75 cc Wasser hinzu und kocht bis zum vollständigen Verschwinden des Chlorgeruches etwa 5 bis 7 Minuten lang, lässt erkalten, fügt 20 bis 25 g Natriumcarbonat hinzu, füllt mit Wasser auf ungefähr 600 bis 700 cc, erhitzt, fällt mit Zinkoxyd das Eisen und titrirt, wie üblich, mit Kaliumpermanganatlösung. Zeitdauer dieser Analyse 45 Minuten.

In Ferrosilicium und Spiegeleisen wird nach Brearley (Chem. N. 82, 269) der Kohlenstoff durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt. — Zur Bestimmung des Siliciums werden 2 g der fein zerkleinerten Probe mit 50 cc conc. Salzsäure und 10 bis 20 cc Salpetersäure bis zur Zersetzung (etwa 10 bis 15 Minuten) gekocht, die doppelte Menge an Wasser zugesetzt, sofort filtrirt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und der Rückstand geglüht. Für den hierbei in Lösung gebliebenen Theil der Kieselsäure wird als Correctur 0,1 Proc. hinzuaddirt. Zur Ermittelung des Mangangehaltes löst man 1 g in 30 cc Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) und 1 bis 2 cc Flusssäure, setzt nach dem Abkühlen 10 cc Wasser und etwa 2 g Wismuthtetroxyd zu, filtrirt durch Asbest, setzt eine bestimmte Menge H_2O_2 zu und titrirt mit $^1/_{10}$ Permanganat.

Die Schwankungen von Kohlenstoff und Phosphor in Stahlblöcken sind nach A. Wahlberg (Stahleisen 1901, 1007) bedeutend. Derselbe schlägt vor: Es ist sobald wie möglich eine internationale Normalmethode für Analysirung aufzustellen und zu genehmigen. In den Lieferungsvorschriften soll ein Abweichen von den vorgeschriebenen Grenzwerthen für Kohlenstoffgehalt um 0,05 Proc. zulässig sein. Für Phosphorbestimmungen darf diese Abweichung 0,005 Proc. betragen.

Schwefelbestimmung in Eisen. Nach M. J. Moore (Ironag. 57, 26) entweicht beim Lösen von Eisen in Salzsäure ein Theil des Schwefels in organischer Verbindung, so dass die übliche Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffes zu niedrig ausfällt.

Zur Bestimmung von Zink in Spatheisenstein werden nach J. Flath (Chemzg. 1901, 564) 3 bis 5 g der Probe unter gelindem Erwärmen in Salzsäure gelöst (was in $^1/_4$ Std. geschehen ist), mit 150 bis 200 cc Wasser verdünnt und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag wird, ohne dass derselbe abfiltrirt wird, durch Zusatz von 15 cc 96proc. Essigsäure wieder aufgelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, wobei alles Zink, Blei, Kupfer, sowie 2 bis 4 Proc. Eisen ausgefällt werden. Unter möglichstem Abschluss der Luft (Bedecken des Filters mit Uhr-

glas) kann man den Niederschlag nach 5 bis 10 Minuten abfiltriren. Dieses Gemisch von Schwefelmetallen setzt sich nämlich sehr rasch und vollständig ab, was, wenn Zink allein mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, nicht der Fall ist. Die Schwefelmetalle werden nach zweimaligem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in Königswasser gelöst, mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) eingedampft, mit 100 cc Wasser verdünnt, aufgekocht, das Kupfer mit 10 bis 15 cc unterschwefligsaurem Natrium (1 : 10) gefällt und abfiltrirt. Dem Filtrat werden, um das überschüssige unterschwefligsaure Natrium zu zersetzen, sowie die 2 bis 4 Proc. Eisen zu oxydiren, 5 cc Salpetersäure zugegeben, und dasselbe wird dann durch Kochen etwas eingeengt. Unter jedesmaligem vorherigen Zusatz von etwas Bromwasser wird dann das Eisen doppelt mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Zink durch Titriren bestimmt.

Metallmikroskopie. Nach E. Heyn (M. Vers. 1900, 191) kann man auf Grund mikroskopischer Vergleichsprüfung von den die Behandlung des Werkzeugstahles betreffenden Fragen zur Zeit folgende beantworten: 1. Ist durch die bei der Herstellung des Werkzeugs vorgenommene Wärmebehandlung in der Nähe des arbeitenden Theiles des Werkzeugs (Schneide, Spitze u. s. w.) eine Verringerung des Kohlenstoffgehaltes eingetreten, also die Härtungsfähigkeit des Werkzeugs an dieser Stelle verringert? — 2. Ist mit oder ohne Absicht eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes in der Nähe des arbeitenden Theiles des Werkzeugs (Schneide, Spitze u. s. w.) erzeugt, und wie vertheilt sich diese Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes auf die Masse des Werkzeugs? (Verstählen, Einsatzhärten.) — 3. Ist der arbeitende Theil des Werkzeugs mit der übrigen Masse desselben aus einem Stück, oder an diese angeschweisst? Wie ist die Schweissung beschaffen? — 4. Enthält das Werkzeug Härterisse? — 5. Ist der Stahl bei seiner Verarbeitung zum Werkzeug verbrannt? — 6. Ist der Stahl nach dem Härten angelassen oder nicht? — 7. Für den Fall, dass ein Anlassen nach dem Härten noch nicht stattgefunden hat, lässt sich noch eine Antwort geben auf die wichtige Frage: Innerhalb welcher ungefährer Grenzen des Hitzegrades ist die Abschreckung des Stahles erfolgt? Ist das Material überhitzt gehärtet, also der höchste für das Härten zulässige Hitzegrad überschritten worden?

Südrussische Roheisen-Industrie bespricht Neumark (Stahleisen 1901, 111). Man ist bis jetzt auf Holzkohle angewiesen. In dem weniger bewaldeten südlichen Theil macht man aber grosse Anstrengungen für eine Koksbeschaffung und hofft auf Sibirien, wo der Ausbau der Sibirischen Bahn und ihrer Nebenlinien, in Gemeinschaft mit den Wasserstrassen, neue ausgedehnte Kokskohlenlager erschliessen soll. — Für den Bau und die Grösse der Hochöfen im Uralgebiet ist vor allem die Qualität der Holzkohle maassgebend. Im Nordural wird die Holzkohle aus Tannen gewonnen und ist in Folge dessen weich und zerreiblich, im Centralural wird meistens Tanne und Birke gemischt verkohlt und schon eine bessere Holzkohle erhalten, während die beste Kohle

aus Fichten im Südural erzeugt wird. Dementsprechend sind die Hochöfen im Nordural kaum höher als 13 m, im Centralural geht man bis zu 15,5 m und im Südural baut man Oefen von 16 bis 18 m Höhe. Die Durchschnitts-Erzeugung der Uralöfen beträgt nicht ganz 20 t, die Maximalerzeugung etwa 50 t täglich. Es wird meistens mit etwa 300 bis 400° heissem Wind geblasen. Der Kohlenverbrauch beträgt 100 bis 115. Die Fabrikationskosten der Werke schwanken je nach Lage ausserordentlich. Die Kohlen kosten 15 bis 20 Kop. das Pud, die Erze 3 bis 8 Kop., die Tagelöhner erhalten etwa 30 Kop. für den Tag und das Roheisen stellt sich im Durchschnitt auf 30 bis 40 Kop. für das Pud, d. i. 40 bis 54 Mk. für die Tonne. Analysen ergaben:

Hochofenschlacken	Fe	Mn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Cr
Gouv. Orenburg, Giesserei	0,2	2,9	52,0	17,0	22,0	5,5	—
Ferrochrom	1,0	0,35	45,7	19,1	21,8	9,92	0,5
Ferromangan	1,0	14,0	33,1	9,2	28,7	6,32	—
Ferrosilicium	0,5	0,2	42,5	12,8	43,5	0,81	—
Giessereiroheisen . .	4,5	1,5	46,5	14,0	24,8	4,85	—
Gouvernement Perm . .	0,2	3,5	52,2	19,5	10,5	10,7	—
Martineisen	0,5	4,7	44,6	10,7	22,4	16,3	—

Roheisen	Si	Mn	P	S	Cu	Graphit	Gebund. C	Gesammt C
Gouv. Ufa	0,91	1,87	0,04	Spur	—	3,51	1,45	4,96
„ Perm	0,67	0,36	0,40	0,04	—	3,40	0,74	4,14
„ „	1,68	2,16	0,07	0,002	0,08	3,77	0,60	4,37
Ferrosilicium	18,1	0,72	—	—	0,11	—	—	0,76
„ Viatka	1,0	0,7	0,12	0,07	—	—	—	3,60

Eisengewinnung. Das Minette-Vorkommen in Süd-Luxemburg bespricht K. Limpach (Stahleisen 1901, 965).

Folgende Eisenerze wurden zu Firminy (Loire) verarbeitet:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisenoxydul	—	23,80	—	24,20	—	—
Eisenoxyd	85,00	52,80	86,00	53,50	74,30	80,00
Manganoxyd	1,80	2,46	1,50	2,20	5,25	4,80
Kieselerde	3,00	7,00	3,00	8,00	10,00	8,50
Thonerde	1,20	1,30	1,50	1,40	2,50	2,00
Kalkerde	1,50	3,00	2,00	1,00	—	—
Talkerde	0,20	0,80	Sp.	0,20	—	—
Phosphor	0,008	0,017	0,010	0,015	0,016	0,015
Schwefel	0,080	0,100	0,010	0,020	0,120	0,150
Kupfer	0,018	0,020	Sp.	Sp.	—	—
Arsenik	0,025	0,025	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Eisen	59,50	55,50	61,00	56,25	52,00	56,00
Mangan	1,35	1,80	1,10	1,60	3,80	3,50

Es sind: 1. Braunerz von Mokta-el-Hadid in Algier, 2. Magnetit ebendaher, 3. Roth- und Braunerz von Mebudja (Algier), 4. Magnetit ebendaher, 5. roher Hämatit und Ologist aus den Ostpyrenäen (Ria) und 6. gerösteter Spatheisenstein von da. (Echo.)

Magnetische Erzaufbereitung zu Pitkaranta in Finland beschreibt G. Gröndal (Oesterr. Bergh. 1901, 429).

Brikettiren von Eisenerzen. Das Verfahren von A. Ronay (D. R. P. Nr. 119810) bezweckt, den wenig haltbaren Ziegeln, wie sie aus Eisenerzstaub bez. Eisenerzklein und auch aus Kiesabbränden oder aus Eisenerzstaub bez. Eisenerzklein mit Kiesabbränden bisher erzeugt worden sind, eine für die Verhüttung besser geeignete Widerstandsfähigkeit zu geben, in der Hauptsache dadurch, dass diese auf übliche Art geformten Ziegel in lufttrockenem Zustande der Einwirkung von abziehenden Verbrennungsgasen (Hüttenessengasen) in einer Temperaturzone ausgesetzt werden, in der die Ziegel ohne Sinterung eine das Zusammenfallen der Briketts verhindernde und zwar hauptsächlich durch Eisencarbonat gebundene Kruste erhalten. Analysen dieser Kruste haben ergeben, dass ungefähr 30 Proc. des Eisengehaltes in Form von Eisencarbonat vorhanden sind.

Brikettiren mulmiger Eisenerze. E. Cramer (D. R. P. Nr. 117191) empfiehlt die Verwendung eines Bindemittels, welches das Eisenerz leicht durchdringt und in kurzer Zeit seine höchste Festigkeit bekommt. Diese Eigenschaften vereinigen in sich hydraulischer Gyps, hydraulischer Kalk oder Portlandcement. Alle drei Stoffe besitzen die Eigenschaft, sich mit Eisenmulm in trockenem Zustande gut mischen zu lassen und nach dem Anfeuchten in kurzer Zeit zu erhärten unter langsamer Aufnahme von Wasser. Es ist nicht nothwendig, die angefeuchteten Massen zu verformen; es genügt, Haufen zusammen zu schlagen, welche nach dem Verdunsten der überflüssigen Feuchtigkeit aufgebrochen werden. Die Bruchstücke sind hart genug, um wie stückiges Erz behandelt zu werden. Dort, wo es an Platz zum Häufeln mangelt, wird man die vorbereitete Masse verformen und die Formlinge einer Trocknung unterwerfen. — Die Ursache der guten Erhärtung ist darin zu suchen, dass sowohl hydraulischer Gyps als auch Portlandcement und hydraulischer Kalk entweder von Natur aus freien Aetzkalk enthalten oder solchen während des Erhärtens abscheiden. Um die höchste Festigkeit zu erzielen, muss der Aetzkalk gebunden werden. Zur Bindung dieses Kalkes eignet sich am besten schwefelsaure Thonerde, welche als vorzügliches Härtemittel für die drei genannten Bindemittel gelten kann, weil sowohl die Schwefelsäure als auch die Thonerde sich des freien oder des frei werdenden Kalkes bemächtigen unter Bildung erhärtender Verbindungen. Die Menge des Zusatzes an schwefelsaurer Thonerde wird zweckmässig durch praktische Versuche ermittelt, weil derselbe abhängig ist von der mehr oder weniger grossen Feinheit des Bindemittels. Das Gemisch von schwefelsaurer Thonerde mit Gyps und hydraulischem Kalk hat die Eigenschaft, das Anfeuchtewasser zu befähigen, den schwer an-

zufeuchtenden Eisenmulm leicht zu durchdringen. Die Erhärtung erfolgt in kürzester Zeit. Um dieselbe noch zu beschleunigen, empfiehlt es sich, die mit diesen Bindemitteln hergestellten Steine einem Trocken-Darrprocess zu unterwerfen. Die Bindemittel besitzen ferner den Vorzug, als Schlackenbildner während des Schmelzprocesses zu wirken.

Beschickungsvorrichtung für Hochöfen mit centraler Beschickung und feststehendem trichterförmigen Boden für das feststehende Beschickungsrohr von J. Pohlig (D. R. P. Nr. 120599) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem trichterförmigen Boden und dem unteren Rande des Beschickungsgefässes ein Zwischenraum für den Austritt der Beschickung vorgesehen ist, welcher durch einen auf dem Beschickungsgefäss selbst geführten heb- und senkbaren Ringschieber verschlossen wird.

Doppelter Gichtverschluss für Hochöfen. Nach Buderus'sche Eisenwerke (D. R. P. Nr. 120319) ist auf den Ofen ein Einschütttrichter T (Fig. 105) gesetzt. Eine innere, cylindrische Glocke G, welche an Ketten aufgehängt und gegen das Centralrohr C durch den Wasserverschluss R_1 in der gewöhnlichen Weise abgedichtet ist, hält den Ofen während des Einfüllens der Beschickung in den Trichter geschlossen. Gleichzeitig taucht diese Glocke in das Abtheil R_2 des unabhängig aufgehängten Wasserringes W. Die äussere Glocke K, welche ebenfalls an Ketten befestigt ist, wird während dieser Zeit durch einen Schwinghebel hochgehalten. Ist nun die Beschickung in den Trichter eingebracht, so wird die Glocke K herabgelassen und schliesst durch Eintauchen in den Wasserbehälter R_4 und das Abtheil R_3 des Wasserringes W den Ofen gegen die Atmosphäre ab. Die innere Glocke G kann nunmehr gehoben werden, ohne dass Hochofengase ins Freie entweichen. Nach dem Absenken der inneren und dem Heben der äusseren Glocke erfolgt die Beschickung aufs Neue. An der äusseren Glocke sind gegen etwaige Explosionen Sicherheitsklappen E angebracht, welche man auch während der Beschickung zur Entlüftung oder zu anderen Zwecken je nach Bedarf öffnen kann.

Fig. 105.

Doppelter Gichtverschluss für Schachtöfen der Buderus'sche Eisenwerke (D. R. P. Nr. 123592) ist dadurch gekennzeichnet, dass über dem in bekannter Weise durch die innere Glocke und den unteren Theil des Trichters gebildeten Beschickungsraum durch Verlängerung des Trichters in Verbindung mit der äusseren Glocke ein zweiter äusserer Beschickungsraum hergestellt ist, so dass gleichzeitig der untere Theil des Trichters durch Senken oder Heben der inneren Glocke entleert und der obere Theil des Trichters bei aufsitzender Oberglocke gefüllt werden kann.

Wassergekühlte Rast von A. Sahlin (Stahleisen 1901, 688) besteht in einem Blechmantel in der Form eines abgestumpften Kegels. Auf die Aussenseite dieses Blechmantels sind zwei offene Rinnen spiralförmig aufgenietet, welche von oben bis unten zu dem Sammelbehälter reichen. Der Rastmantel ist aus 13 mm Stahlblechen gebildet, welche stumpf vor einander gestossen, innen verlascht und doppelreihig vernietet sind. Der Mantel wird von der Ofenunterstützung getragen durch einen schmiedeisernen Ring.

Neue Hochofenanlage in Lorain beschreibt A. C. Johnston (Z. Ingen. 1901, 555). — Anthracithochöfen in Russland beschreibt O. Simmersbach (Stahleisen 1901, 1090).

Steinerne Winderhitzer bespricht eingehend F. W. Lürmann (Stahleisen 1901, 785). Zur Herstellung derselben sind nur Scharmottesteine bester Sorte zu verwenden. 1 cbm Hochofengas enthält etwa 3,5 g Staub. Wenn auf 1 t Roheisen 1000 cbm Gas verbrannt werden, so werden bei 100 t Erzeugung 350 k Staub eingeführt. Wird dieser nicht regelmässig entfernt, so bildet der Staub einen festen Absatz auf den Steinen des Wärmespeichers und vermindert die Wärmeleitungsfähigkeit derselben. Wenn der Staub noch länger in den hohen Temperaturen mit den Steinen in Berührung bleibt, frittet er auf denselben fest; in diesem Zustande des Staubes nützt eine Reinigung nicht mehr. In den oberen Lagen der Steine des Wärmespeichers der Winderhitzer bildet dann der Staub mit den Steinen um so leichter Schlacken, welche in den Schächten des Wärmespeichers niederfliessen und diese verstopfen, je mehr Alkalien, Erden und Metalloxyde der Staub enthält. Werden die Gase soweit gereinigt, dass in 1 cbm nur noch 0,01 g Staub enthalten sind, was mit Centrifugen oder Ventilatoren leicht erreicht werden kann, werden einem Winderhitzer nicht mehr in einem Monat 10500 k, sondern nur noch 30 k Staub zugeführt, oder nur 0,285 Proc. der jetzigen Menge. Die so gereinigten Gase verbrennen vollkommener, man wird also, um dieselben Windtemperaturen zu erreichen, weniger Gas zu verbrennen brauchen, daran also sparen, und in Gasmaschinen verwenden können.

Verfahren zur Herstellung von Silicium-, Calcium- und Aluminiumcarbid von H. Hartenstein (D. R. P. Nr. 116849) besteht darin, dass man Hochofenschlacke in einem Converter mit von einem reducirenden Gase zugeführtem Kohlenstaub mischt und

der Wirkung eines elektrischen Stromes aussetzt. (Kaum ernst zu nehmen.)

Die Analyse von Schlacken bespricht C. H. Jouet (School Min. 22, 64).

Die Constitution der Hochofenschlacken bespricht eingehend L. Blum (Stahleisen 1901; gef. einges. Sonderabdr.). Darnach übt der Thonerdegehalt einer basischen Hochofenschlacke auf die Eigenschaften derselben weder einen basischen noch sauren Einfluss aus; er verhält sich neutral. Der basische Charakter einer Schlacke ist stets abhängig von einem bestimmten Kalkgehalte derselben, welcher, nach Abzug des an Schwefel gebundenen Kalkes, noch immerhin so hoch sein muss, um mit der vorhandenen Kieselsäure ein Sesquicalciumsilicat von der Formel $3CaO.2SiO_2$ bilden zu können. Die basischen Hochofenschlacken sind deshalb im Sinne der Ledebur'schen Lösungstheorie als ein Sesquicalciumsilicat aufzufassen, in welchem Thonerde und die anderen neben dem Kalke vorhandenen RO-Basen als indifferente Körper in Lösung sich befinden. — In Hochofenschlacken, wie solche z. B. bei der Darstellung von gewöhnlichem Weisseisen abfallen, besteht dieses Verhältniss zwischen Kalk und Kieselsäure nicht, dieselben pflegen neben einem höheren Kieselsäuregehalte einen niedrigeren Kalkgehalt aufzuweisen. Die Zusammensetzung einer Schlacke, wie solche durchschnittlich bei der Verhüttung Luxemburger Minette auf gewöhnliches Puddeleisen erhalten wird, ist:

Kieselsäure	36,78 Proc.
Eisenoxydul	2,72
Manganoxydul	0,74
Thonerde	19,50
Kalk	37,08
Magnesia	2,23
Schwefel	0,48

Das stöchiometrische Verhältniss zwischen Kieselsäure und Kalk gestaltet sich hierbei ganz anders als bei den oben untersuchten basischen Schlacken; 0,48 Proc. Schwefel an Calcium gebunden geben 1,08 Proc. Schwefelcalcium, entsprechend 0,84 Proc. Kalk, welche vom gefundenen Kalkgehalte in Abzug zu bringen sind. Es bleiben somit noch 36,24 Proc. an Kieselsäure gebundener Kalk zugegen. Das moleculare Verhältniss ist also:

SiO_2 . . 36,78 : 59,92 = 0,613 = 1
CaO . . 36,24 : 55,87 = 0,648 = 1,05

Dieser Verbindung käme demnach die Formel $CaO.SiO_2$ zu, welche dem bisherigen Bisilicat entspricht. Bei weiter fallendem Kalkgehalte einer Schlacke kann dann angenommen werden, dass die vorhandene Thonerde sammt den anderen RO-Basen unter dem begünstigenden Einfluss der Kieselsäure ihren neutralen Charakter verlieren und sich als Basen an der Silicatbildung betheiligen. Das Calciumbisilicat $CaO.SiO_2$ enthält 48,25 Proc. Kalk und 51,75 Proc. Kieselsäure. In den beim

Betriebe auf weisses Puddeleisen abfallenden Schlacken wäre mithin das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Kalk, gleichfalls nach Berücksichtigung des vorhandenen Schwefelcalciums, durch den Bruch $\frac{CaO}{SiO_2} = \frac{48,2}{51,8}$ auszudrücken. Darnach ergibt sich eine vereinfachte Berechnungsweise des Hochofenmöllers, bei welcher nur das Verhältniss der Kieselsäure und des Kalkes zu einander in Betracht zu ziehen ist. Für basische Schlacken, wie solche beim Betriebe auf Thomas- und Giessereiroheisen abfallen, wurde dasselbe als $\frac{CaO}{SiO_2} = \frac{58,3}{41,7}$ festgestellt. Da im luxemburgisch-lothringischen Hüttenbetrieb in solchen Schlacken gewöhnlich ein Mittelwerth von 31 Proc. Kieselsäure zu verzeichnen ist, mussten zur Bildung des Kalksilicates $3CaO.2SiO_2$ darin 43,34 Proc. Kalk enthalten sein. Bei einem Schwefelgehalte von 1 Proc. sind weitere 1,44 Proc. Kalk einzusetzen, welche als Schwefelcalcium vorhanden sind. Die Schlacke müsste demnach auf 31 Proc. Kieselsäure $43,34 + 1,44 = 44,78$ Proc., abgerundet 45 Proc. Kalk enthalten. Das oben berechnete Verhältniss $\frac{CaO}{SiO_2} = \frac{58,3}{41,7}$ wäre demnach bei der Berechnung des Möllers unter Berücksichtigung eines Schwefelgehaltes von 1 Proc. durch $\frac{CaO}{SiO_2} = \frac{45}{31}$ auszudrücken. Für die fraglichen Verhältnisse ist dasselbe durch langjährige Erfahrung als zutreffend erkannt worden. Da jedoch in Lothringen Minettelager erschlossen worden sind, welche sich durch einen höheren Gehalt an Schwefel auszeichnen, so müsste für solche, da die bei der Verhüttung dieser Minette abfallenden Schlacken einen entsprechend höheren Gehalt an Schwefelcalcium aufweisen, dieser Umstand in Betracht gezogen werden. Nach Maassgabe dieses höheren Schwefelgehaltes wird der Bruch $\frac{CaO}{SiO_2}$ entsprechend grösser werden, was dann von Fall zu Fall festzustellen bleibt.

Die entschwefelnde Wirkung von Kalk und Magnesia im Hochofen untersuchte O. R. Foster (Amer. Min. Eng.). Es wurden Schmelzen von demselben Eisen in Tiegeln aus kohlehaltigem Material mit Zusätzen von Kalk- und Magnesiasilicaten gemacht und das erfolgende Eisen auf seinen Schwefelgehalt untersucht. Dabei wurden möglichst die Bedingungen angestrebt, welche im Herde der Eisenhochöfen vorherrschen, wo das geschmolzene Metall ruhig in Berührung mit einem Ueberschuss von Kohle unter einer Schlackendecke längere Zeit stehen bleibt. Das Eisen wurde in Form von Kugeln eingesetzt, welche beim Schmelzen durch die Schlacke hindurch und nach unten fielen und so die innige Berührung von Eisen und Schlacke ermöglichten. Das Ausgangsmaterial wurde aus schwedischem Schweisseisen, das durch Umschmelzen in einem Graphittiegel gekohlt worden war, durch Zusatz von Schwefeleisen und Carborundum (wegen des Siliciumgehaltes) hergestellt.

Das so erzielte Product wurde durch ein Sieb in Wasser gegossen und die erzeugten Granalien als Tiegeleinsatz verwendet. Das Schlackenmaterial war reiner Kalk aus Marmor gebrannt, reine Magnesia und reine natürliche Kieselsäure, alle fein gepulvert. Die fertige Mischung für die Schlacke wurde unten im Tiegel festgedrückt und die abgewogene Menge des Eisens darauf geschüttet. Die so beschickten Tiegel wurden in einem Ofen, der durch Leuchtgas und Gebläsewind getrieben wurde, erhitzt, wobei die erzielten Temperaturen zwischen 1400 und 1550° lagen. Die Tiegel blieben 3 Stunden lang im Ofen und dann wurde der Inhalt ebenfalls, wie oben beschrieben, granulirt. Die Ergebnisse sind in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Das Ausgangsproduct enthielt 0,56 Proc. Schwefel. Die zweite Reihe in den Tabellen gibt das Verhältniss zwischen Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure in den Schlacken an.

Schwefelgehalt der erzielten Schmelzen.

Versuch		I	II	III	IV
Verhältniss zwischen Sauerstoff der Basen zu dem der Kieselsäure in den Schlacken		1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5	1 : 3
Silicate		Proc. S	Proc. S	Proc. S	Proc. S
Geringer	MgO-Gehalt	0,061	0,336	0,377	0,385
		0,061	0,337	0,361	0,367
Mittlerer		0,255	—	—	—
		0,254	—	—	—
Hoher		0,166	—	—	—
		0,198	0,315	0,456	0,267
		0,123	0,325	0,453	0,277

Procente CaO und MgO den Angaben in Tabelle 1 entspr. geordnet.

Versuch		I	II	III	IV
Verhältniss zwischen Sauerstoff der Basen zu dem der Kieselsäure in den Schlacken		1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5	1 : 3
Silicate		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Geringer	MgO-Gehalt	CaO 40,19	CaO 34,75	CaO 34,02	CaO 35,33
		MgO 12,85	MgO 11,11	MgO 7,00	MgO 2,31
Mittlerer		CaO 32,06	—	—	—
		MgO 19,77	—	—	—
Hoher		CaO 23,51	CaO 27,63	CaO 15,42	CaO 29,44
		MgO 27,06	MgO 17,04	MgO 22,20	MgO 7,06

Daraus geht hervor, dass die basischen Schlacken eine höhere entschwefelnde Wirkung haben, als die weniger basischen. Die kalkreicheren Schlacken wirken ebenfalls stärker als die magnesiareicheren, doch ist zu beachten, dass diese Wirkung von dem Gehalt an Kieselsäure wesentlich beeinflusst wird (vgl. Stahleisen 1901, 1204).

Ausdrückvorrichtung für Schlackenwagen der Jünkerather Gewerkschaft (D. R. P. Nr. 121 418).

Verfahren zum Reinigen der Gase von festen Verunreinigungen, wobei erstere durch ringförmige Kanäle geleitet werden, von J. Budrewicz (D. R. P. Nr. 116 334) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gas derart durch diese Kanäle geleitet wird, dass die auf seine festen Bestandtheile wirkende Centrifugalkraft allmählich anwächst, so dass zuerst die schweren und dann immer leichtere feste Bestandtheile ausgeschleudert werden. Die Vorrichtung besteht aus einem cylindrischen Behälter, in welchem zur Vergrösserung der Centrifugalkraft kreis- oder spiralförmige Kanäle von sich allmählich verkleinerndem Querschnitt und Krümmungsradius für das Gas angeordnet sind, in denen die in Folge der stets wachsenden Centrifugalkraft aus dem Gas herausgeschleuderten festen Theile an Schaufeln, die an der nach aussen liegenden Wand der Kanäle sitzen, anprallen und längs diesen in eine unten vorgesehene, mit Wasser gefüllte Wanne sinken.

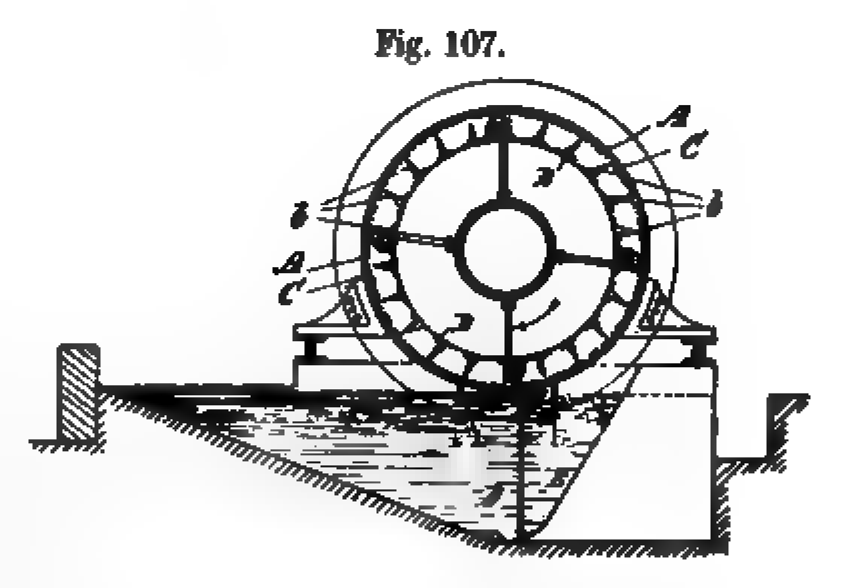
Der Apparat zur Reinigung von Gasen von E. Theisen (D. R. P. Nr. 120 109) unterscheidet sich von dem früheren (Pat. 111 825) wesentlich dadurch, dass er wagrecht angeordnet ist. Das Waschwasser wird durch Saugwirkung in den Waschapparat befördert, wodurch eine feine Vertheilung erzielt wird. Die so eindringende Waschflüssigkeit oder Absorptionsflüssigkeit wird durch den Gasdruck der rotirenden Centrifugenflügel fortwährend mitgerissen und auf der Mantelfläche, die auch mit Drahtgeflecht oder ähnlichen Vorrichtungen, zum Zwecke, eine grössere Reibung zwischen Gas- und Waschflüssigkeit zu erzielen, belegt ist, rund herumgeführt. Benachbart der Eintrittsöffnung für die Waschflüssigkeit und von ihr durch eine nicht bis zum Boden des Wasserbehälters reichende Scheidewand getrennt, sind Austrittsöffnungen in dem Trommelmantel vorgesehen, durch welche die Waschflüssigkeit, nachdem sie den ganzen Trommelumfang bestrichen hat, wieder austreten kann, um nach Ablagerung der mitgenommenen Theile unter der genannten Scheidewand hindurch wieder zu den Eintrittsöffnungen zu gelangen. Während hierdurch eine zweckmässige Flüssigkeitszufuhr zu der inneren Seite der äusseren Mantelfläche stattfindet, ist eine zweite solche nahe der inneren rotirenden Centrifugenfläche vorgesehen. Mit dieser Centrifuge rotirt ein Rohrsystem, dessen einzelne Glieder in Spritzköpfe endigen, welche nach innen zu auf die Oberfläche des inneren rotirenden Centrifugencylinders hinweisen. Die von ihnen ausgespritzte Flüssigkeit tritt nahe der Centrifugenmantelfläche aus und wird sofort nach aussen durch den Zwischenraum zwischen dieser und der inneren Seite der äusseren Mantelfläche als Flüssigkeitsstaub zerstäubt und heftig gegen die auf der

ruhenden Mantelfläche befindliche Flüssigkeit durch das Gas hindurch geschleudert. In Fig. 106 u. 107 bedeutet *A* den festen Trommelmantel, in welchen bei *a* die zu reinigenden Gase einströmen. In ihm rotirt die

Fig. 106.

Centrifugentrommel *B*, welche an ihrem äusseren Umfang mit geeigneten Centrifugenflügeln *b* besetzt ist. Der Mantel *A* ist in bekannter Weise mit einem Drahtgeflecht *C* oder einem anderen geeigneten Belag versehen, der dazu dient, die Flüssigkeitsschicht zu zerlegen, aufzurauhen, zu zerstäuben, eine grosse Flüssigkeitsoberfläche hervorzubringen und dem centrifugirten Gase darzubieten. Dieser Mantel hat Oeffnungen *c*, welche gerade in die Flüssigkeitsspiegel in den Behältern *D* auf der einen Seite der Scheidewand *E* eintauchen, so dass der Flüssigkeitsspiegel ein wenig in das Innere des Trommelmantels hineinreicht. Benachbarte Oeffnungen gleicher Art *d* dienen zum Austritt des Wassers aus dem Trommelmantel. Das bei *c* eintretende Wasser wird in Folge der Rotation der Trommel *B* und der Flügel *b* mitgenommen, zerstäubt und verdampft. Durch die Rohrleitungen $F^1 F^2 F^3$ wird den Kammern $f^1 f^2 f^3$ des rotirenden Cylinders Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit zugeführt, eventuell verschiedenartige Flüssigkeiten und in verschiedenen Mengen und von verschiedener Temperatur. Aus diesen Kammern gehen die Leitungen $G^1 G^2 G^3$ ab, welche an verschiedenen Stellen des Cylinderumfangs in Spritzköpfen $h^1 h^2$ endigen. Nach dem Ausgang der Gase zu ist eine

Fig. 107.



erweiterte Kammer *M* angeordnet, über welche Drahtgeflecht oder eine durchbrochene Fläche *C* sich rund zieht und welche als Trockenkammer zur Aufnahme mitgerissener Flüssigkeitstheilchen dient. Die Flüssigkeit wird sich sämmtlich hinter diesem Drahtgeflecht sammeln, so dass die rotirenden Gasmengen keine Gelegenheit haben, dieselben wieder aufzuwirbeln und mitzunehmen.

Reinigung der Hochofengase. F.W. Lürmann (Stahleisen 1901, 619 u. 760) zeigt, dass verschiedene neue bezügl. Patente kaum neu sind. — Derselbe (das. S. 1154) stellt einige Zahlen bez. Verwendung der Hochofengase in Gasmaschinen zusammen, nachdem er vorher (das. S. 489) ausführlich die Fortschritte in der Verwendung der Hochofengase zur unmittelbaren Krafterzeugung besprochen hatte. Es hat sich herausgestellt, dass der Wechsel in der Zusammensetzung der Hochofengase auf den Gang der Gasmaschinen keinen bemerkenswerth nachtheiligen Einfluss hat. Die Erfahrungen in der Praxis haben erwiesen, dass der geringe Gehalt an brennbaren Gasen ebenfalls kein Hinderniss für die vortheilhafte Verwendung der Hochofengase in Gasmaschinen ist. 1 cbm Hochofengas von 880 w braucht 0,71 cbm Luft zur Verbrennung; um dieses Gas in der Maschine sicher zur Explosion zu bringen, braucht man 1 cbm Luft; man hat dann 2 cbm Mischung von 880 w. 1 cbm eines guten Leuchtgases von 5225 w braucht mindestens 5,5 cbm Luft zur Verbrennung; um dieses reiche Gas in der Maschine sicher zur Explosion zu bringen, mischt man ihm bis zu 7 cbm Luft bei; von den 8 cbm Mischung entsprechen dann 2 cbm einer Heizkraft von 1306 w, und von der Mischung des Hochofengases mit Luft geben etwa 3 cbm dieselbe Wärmemenge. Der Inhalt des Cylinders einer mit Hochofengas betriebenen Gasmaschine, welche dieselbe Leistung haben soll, wie eine mit Leuchtgas betriebene Maschine, muss also 1,5mal grösser sein als bei letzterer. Der geringe Gehalt des Hochofengases an brennbaren Gasen wird demnach nur einen geringen Einfluss auf die Entwickelung der Hochofengasmaschine haben. Bei der Mansfelder Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft in Eisleben läuft eine Körting'sche Maschine mit Gas, das nur 700 w hat. — Ausser dem vorhandenen Staube gibt es auch Dämpfe, die erst bei der Explosion in der Maschine oxydirt werden und Staub bilden, wenn sie nicht vorher beseitigt werden können. Der grobe und schwere, aus Koks, Eisenstein und Kalkstein bestehende Staub wurde immer schon mit Leichtigkeit aus dem Hochofengas entfernt. Um die Hochofengase für ihre Verwendung in Gasmaschinen brauchbar zu machen, wird eine vorsichtige trockene und nasse Reinigung empfohlen. Darüber, dass dies nothwendig ist, um Hochofengase in Gasmaschinen, die andauernd laufen müssen, verwenden zu können, sind jetzt alle einer Meinung. Der die Leistung der Hochofengase in Gasmaschinen sehr vermindernde Wassergehalt der Gase wird durch eine gründliche Reinigung, wobei zugleich die Gase vollkommen abgekühlt werden, ebenfalls beseitigt. — Zur Zeit werden in Deutschland etwa 40 000 Pf. durch Hochofengasmaschinen erzeugt. — Die Reinigung und Kühlung der

Hochofengase hat in der letzten Zeit mit Rücksicht auf ihre Benutzung in Maschinen ausserordentliche Fortschritte gemacht. Die schon früher vorhandenen Einrichtungen zum Reinigen von dem groben, schweren Staube sind in den letzten Jahren besonders auf den neu erbauten Hüttenanlagen noch wesentlich vervollkommnet worden. Die gründliche Reinigung der Hochofengase von dem feinen, leichten Staube ist erst auf wenigen Werken für erforderlich erachtet worden. Eine vollkommene Reinigung der Gase von Staub und eine gleichzeitige Befreiung von dem mitgeführten Wasserdampf kann nur durch nasse Reinigung und Abkühlung bis zur Temperatur der Aussenluft erreicht werden. Neuerdings sind zahlreiche Patente auf Gasreinigungseinrichtungen ertheilt worden, unter Anderem auf den Theisen'schen Centrifugal-Gasreiniger. In Differdingen ist neben dem Apparat von Theisen ein Schiele'scher Ventilator in die Gasleitung eingeschaltet, und werden damit sämmtliche Schwierigkeiten beseitigt, die der Befreiung der Gase von dem feinen, leichten Staub und dem Wasserdampf entgegenstanden. Hiermit ist eine günstige Wendung in der Möglichkeit der Benutzung der Hochofengase zur unmittelbaren Krafterzeugung eingetreten. Zweckmässiger noch als ein Ventilator ist ein Exhaustor, dessen Gehäuse besser als das des Ventilators zur Bewegung von Gasen geeignet ist. — Bei allen bisherigen Gasreinigern lag die grösste Schwierigkeit darin, dass man sie bei der Menge der bei einer Hochofenanlage zu reinigenden und abzukühlenden Gase nicht gross genug anlegen konnte. Wenn man annimmt, dass 4500 cbm Gas auf 1 t Roheisen entfallen, dann liefert ein Hochofen, der 300 t Roheisen im Tage erzeugt, 1 350 000 cbm Gas, also rund 1000 cbm Gas in der Minute. Dieser Menge entspricht die Leistung eines Ventilators von 1500 bis 2000 mm Durchmesser, wie er in Differdingen in Thätigkeit ist. Der feine leichte Staub läuft in Differdingen als weisser Brei ab, der, von einem Klärbecken aufgenommen und nachdem er sich am dritten Tage genügend gesetzt hat, nach Ablassen des Wassers fortgeschafft wird. — Ob es besser ist, kleinere Ventilatoren oder Exhaustoren anzulegen, z. B. solche von 1500 mm Durchmesser, die 500 Uml./min machen, rund 1000 cbm Gas bewegen und 15 Pf. gebrauchen, oder sehr grosse Ventilatoren anzuwenden, die bei 138 bis 170 Uml./min und 150 bis 270 Pf. 5000 bis 6000 cbm/min fördern, wird die Erfahrung lehren. Bei kleineren Ventilatoren mit grosser Umdrehungszahl wie bei grossen Ventilatoren mit grosser Umfangsgeschwindigkeit der Flügel werden die Gase bei gleichzeitiger Zuführung von Wasser durch die vollkommene Durchmischung von Gas und Wasser und durch die häufige Stosswirkung der Flügel vollständig von Staub und Wasserdampf befreit. Allerdings wird der Exhaustor oder Ventilator bei Zuführung des nöthigen Wassers auch mehr Kraft verbrauchen. — Auch in den verschiedenen bis jetzt in Anwendung befindlichen Constructionen der Gasmaschine steht Deutschland an der Spitze. Es sind dies die Ausführungen der Gasmotorenfabrik Deutz, der Deutschen Kraftgasgesellschaft in Berlin, die den Vertrieb der Oechelhaeuser-

Maschinen übernommen hat, und von Gebr. Körting in Körtingsdorf. Die Deutzer Fabrik baut bis jetzt noch keine Cylinder mit einer grösseren Leistung als 300 Pf.; ein Deutzer Vierling kann also 1200 Pf. leisten. Deutz hat bis jetzt 18 Maschinen von zusammen 5900 Pf. ausgeführt und noch 12 Maschinen von 7450 Pf. in Arbeit. Die Oechelhaeuser-Maschinen werden von der Aschersleben Maschinenbau-A.-G. als Eincylindermaschinen von 300, 600 und 1000 Pf. hergestellt. Es sind jetzt 3 dieser Maschinen mit 1600 Pf. im Betrieb und 18 mit 14500 Pf. im Bau. Gebr. Körting führen ihre doppeltwirkenden Zweitactmaschinen mit einem Cylinder bis zu 500 Pf. aus; doch stehen grundsätzliche Hindernisse nicht im Wege, derartige eincylindrige Maschinen für jede vorkommende Kraftleistung herzustellen. Von diesen Maschinen sind 7 mit 4250 Pf. im Bau, darunter zwei von je 1000 Pf. — Man kann ohne Bedenken Gebläsemaschinen mit Gas betreiben, und da die Hochofengase in Gasmaschinen 3,6mal mehr leisten, als wenn man mit ihnen zunächst Dampf erzeugt, so wird man auf jede Tonne Roheisen 28 Pf. übrig haben, wenn man die Maschinen alle mit Gas betreibt. Diese Berechnung stützt sich auf die Annahme, dass für eine Pferdestärke 3,5 cbm Hochofengas erforderlich sind. Bestimmungen des Gasverbrauches gibt es noch nicht viele. Die bis jetzt mitgetheilten Feststellungen schwanken zwischen 2,56 und 3,67 cbm für 1 St.-Pf. Soviel scheint jedoch sicher zu sein, dass nicht mehr als 3,5 cbm oder rund 3000 w gebraucht werden.

Gichtgasmotor für 300 Pf. im Eisenwerke Königshof wird beschrieben (Oesterr. Bergh. 1901, 166). — Hochofengasmotoren in Differdingen bespricht Greiner (Stahleisen 1901, 595). In Differdingen hat man zweierlei Arten der Reinigung versucht. Die Reinigung der Gase durch Wascher, oder Thürme aus Blech, welche Koks oder Sägemehl enthalten, welche mit Wasser bebraust werden, ist lästig und kostbar, erfordert einen Exhaustor, gibt aber reine Gase. Bei der Reinigung mittels eines Ventilators, in welchen Wasser eingeführt wird, werden die Gase mit 4 g Staub im Cubikmeter durch den Ventilator auf 0,25 g Staubgehalt gereinigt. Mit 10 cbm Wasser werden die Gase auf 0,30 g und mit 15 cbm auf 0,20 g gereinigt. Mit 8000 Mk. Anlagekosten kann man das Gas für eine 600-Pf.-Maschine reinigen. Greiner macht darauf aufmerksam, dass diese Art der Gasreinigung, welche zunächst für den Bedarf der Gasmaschinen eingerichtet ist, auch für die Verwendung der Hochofengase zum Heizen in Winderhitzern und Kessel eine wesentliche Verbesserung bietet.

Berechnung der Zusammensetzung der Hochofengase bespricht B. Osann (Stahleisen 1901, 905).

Roheisen-Giessmaschine nach E. Belani (Stahleisen 1901, 50, 163 u. 1054).

Den Einfluss eines Aluminiumzusatzes auf Gusseisen untersuchten G. Melland und H. W. Waldron (Stahleisen 1901, 54). Verwendet wurde ein weisses schwedisches Roheisen mit

Kohlenstoff	Silicium	Mangan	Schwefel	Phosphor
3,90	0,24	0,09	0,03	0,06

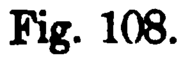
Um zu verhüten, dass es beim Schmelzen Silicium aufnehme, wurde es in Tiegeln geschmolzen, welche mit Holzkohle ausgefüttert waren, und mit dem Aluminium, welches in einem besonderen Tiegel geschmolzen worden war, vermischt, indem man das flüssige Eisen zu dem Aluminium goss und gut umrührte. Nach beendigter Tiegelmischung wurde der Inhalt zur Hälfte in eine offene eiserne Gussform von beträchtlicher Stärke zum Zwecke der raschen Abkühlung, zur anderen Hälfte in eine getrocknete und zur Rothglut erhitzte Gussform aus Sand und Kohle zum Zwecke langsamer Abkühlung eingegossen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Proben war:

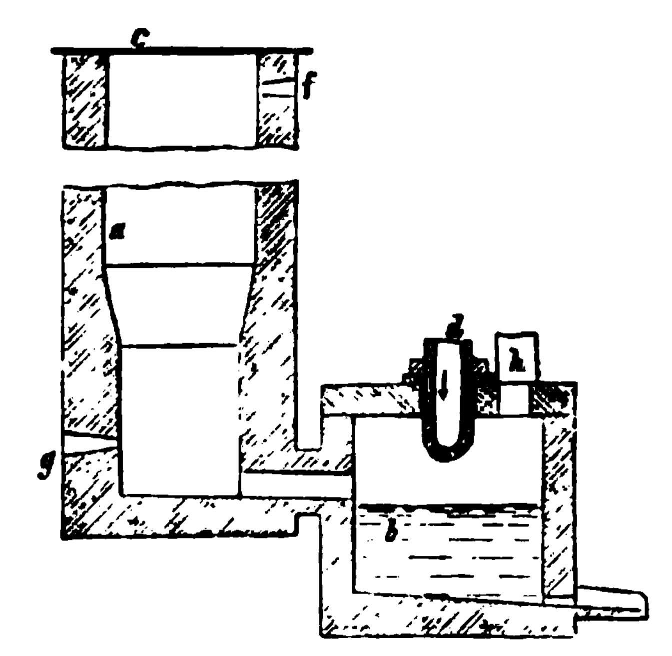
Aluminium	Silicium	Gesammtkohlenstoff	Graphit nach rascher Abkühlung in eiserner Form	Graphit nach langsamer Abkühlung in Sandform	Spec. Gew. nach langsamer Abkühlung
Ohne Zusatz:					
0,000	**0,28**	**3,98**	**0,48**	**0,76**	**7,64**
Mit Zusatz geschmolzen:					
Spur	**0,27**	**3,96**	**0,52**	**0,78**	—
0,002	**0,25**	**3,94**	**0,43**	**1,06**	—
0,003	**0,22**	**3,98**	**0,36**	**1,20**	—
0,023	**0,23**	—	**0,55**	**2,32**	—
0,024	**0,23**	**3,93**	**0,30**	**1,20**	**7,58**
0,026	**0,27**	**4,07**	**0,50**	**1,87**	—
0,058	**0,28**	—	**0,50**	**1,73**	—
0,114	**0,22**	—	**0,54**	**2,64**	—
0,160	**0,21**	**4,00**	**0,32**	**3,01**	—
0,179	**0,22**	—	**0,41**	**2,50**	—
0,180	**0,20**	**3,90**	**0,57**	**1,55**	—
0,185	**0,20**	—	**0,55**	**2,80**	—
0,232	**0,22**	**3,91**	**0,59**	**3,15**	—
0,250	**0,19**	**3,96**	**0,91**	**3,49**	—
0,325	**0,19**	—	**0,92**	**2,91**	—
0,389	**0,20**	—	**1,51**	**2,96**	—
0,438	**0,25**	**3,95**	**1,36**	**3,35**	—
0,527	**0,21**	**3,83**	**3,06**	**2,93**	**7,12**
0,566	**0,21**	—	**2,91**	**3,37**	**7,11**
0,722	**0,21**	**3,96**	**2,64**	**2,92**	—
1,239	**0,21**	**4,08**	**2,95**	**2,97**	—
1,246	**0,23**	—	**2,81**	**2,87**	—
1,25	**0,29**	—	**2,91**	**3,01**	—
1,78	**0,28**	**4,07**	**2,96**	**2,93**	**7,11**
2,37	**0,19**	**3,76**	**2,73**	**2,60**	—
3,82	**0,22**	**3,59**	**2,53**	**2,54**	—
4,24	—	**3,57**	**2,28**	**2,49**	**6,88**
8,31	—	**3,32**	**0,66**	**0,99**	**6,53**
11,80	**0,26**	**3,12**	**0,20**	**0,20**	**6,69**

Schmiedeisen, Stahl.

Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen unter Benutzung eines reducirenden kohlenstoffhaltigen Gasstromes zur Reduction der Eisenerze in einem Schachtofen und mit unmittelbar an den Schmelzprocess sich anschliessendem Frischen des gewonnenen flüssigen Eisens nach W. Ivanoff (D. R. P. Nr. 122 637) ist dadurch gekennzeichnet, dass die aus dem Frischraum austretenden heissen Gase zwecks Nutzbarmachung ihrer Wärme und ihres Kohlenstoffgehaltes durch einen Generator und sodann zum Reduciren der Eisenerze durch den Schachtofen geleitet werden.

Entkohlung von flüssigem Roheisen im Vorherde eines Cupolofens. Nach A. Storek (D. R. P. Nr. 123 699) wird das Roheisen im Schacht *a* (Fig. 108) niedergeschmolzen und sammelt sich im Vorherd *b*. Hierauf wird der Schacht *a* durch einen Deckel *c* geschlossen, der Wind bei den Formen *g* abgestellt, dagegen durch die Düsen *f* im oberen Theil des Schachtes eingeblasen, wodurch die heissen Gase gezwungen werden, durch den Ofenschacht nach abwärts in den Vorherd zu streichen, wo sie verbrannt und zur Wärmeabgabe benutzt werden. Vermöge dieser Einrichtung wird der Koks vollkommen ausgenutzt und die Gase werden weit höher erhitzt, als es bei der gewöhnlichen Verbrennung geschieht. Die hochgradig erhitzten Gase werden im Vorherd mit der durch die Düse *d* eingepressten Luft zu einer oxydirenden Flamme vollkommen verbrannt und geben ihre Wärme an das Bad ab, indem sie letzteres zugleich vor Abkühlung durch die auf seine Oberfläche auftreffenden Luftstrahlen schützen, welche im Verein mit der oxydirenden Flamme das Eisen entkohlen. Die abziehenden Gase entweichen bei *h*.


Fig. 108.



Bei dem Verfahren zum Einführen von pulverförmigem Eisenerz in flüssiges Roheisen von L. Pszczolka und R. M. Daelen (D. R. P. Nr. 121 880) findet die Einführung des Eisenerzes kurz vor dem Eintritt des Roheisens bez. der Roheisenmischung in eine zum Vorfrischen nach Pat. 104 576 dienende Birne statt. Bei dem Vorfrischen wird das flüssige Roheisen aus dem Hochofen in eine Vorfrischbirne gelassen und in dieser mittels heisser Luft, z. B. Hochofengebläsewind, der bez. dem entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung des Roheisens zur Regelung des Frischprocesses kalte Luft zugemischt werden kann, vorgefrischt, wonach die Fertigstellung des Flusseisens oder Stahls im Herdofen erfolgt. Dieses Vorfrischverfahren wird vorzugsweise in Birnen ausgeführt, die eine längliche, annähernd rechteckige

Form haben, so dass diese unten, wo das Metallbad steht, einer Wanne ähnlich sind, während die Druckluft seitlich durch die Wände derartig eingeführt wird, dass sie zuerst nur die obere Fläche trifft, nach dem Aufschäumen des Bades aber auch ins Innere dringt. Gewöhnlich beginnt das Aufschäumen erst, nachdem das Metall eine gewisse Menge Sauerstoff aufgenommen hat, und dieser auf den Kohlenstoff wirkt. Während nun bei den früheren Verfahren der Anwendung von Eisenerz zur Oxydation der im Roheisen enthaltenen Fremdkörper, vornehmlich Silicium und Kohlenstoff, bei der Verbrennung des letzteren keine für die Erhöhung der Temperatur des Eisenbades nutzbare Wärme entwickelt wurde, weil sich Kohlenoxyd bildet und dieses entweicht, ohne dass eine Verbrennung zu Kohlensäure in Berührung mit der Oberfläche des Bades stattfindet, werden jetzt die aufsteigenden Blasen des Kohlenoxydes durch die Gebläseluft zu Kohlensäure verbrannt und die so entwickelte Wärme wird dem Bade zugeführt. Dieser Vorgang wird erheblich beschleunigt und wirksamer gemacht, wenn dem Roheisen das Eisenerz bez. Eisenoxyd vor dem Einlaufen in die Birne zugefügt wird, weil dann sofort nach dem Eintritt des Eisenerzes in das Roheisenbad die Bildung von Kohlenoxyd im Innern des Bades beginnt, und nun das Kohlenoxyd bei seinem Austritt aus dem Bade von sehr sauerstoffreicher Luft getroffen wird, weil diese letztere keinen Sauerstoff an das Bad abgegeben hat. Der kräftige heisse Luftstrom treibt die beim Vorfrischen sich stets bildende Schlacke zurück, so dass die durch die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure erzeugte Wärme unbehindert in das Eisenbad übergehen kann. Um aber diesen Erfolg zu erzielen, darf das Eisenerz eben nicht mit der Druckluft in die Birne geblasen werden, denn bei der Gegenwart von freiem Sauerstoff könnte der Process nicht durchgeführt werden, und es würde das Eisenerz nur schmelzen und in die Schlacke übergehen, also noch Wärme binden. — Zur Mischung des Eisenerzes mit dem flüssigen Roheisen vor dem Eintritt des letzteren in die Vorfrischbirne kann die in den Fig. 109 u. 110 dargestellte Vorrichtung dienen, welche zwischen dem Hochofen und der Vorfrischbirne *B* eingeschaltet wird. Die Vorrichtung besteht aus dem Erzbehälter *C* mit von Hand zu regelnder Verschlusseinrichtung *D*. Das Erzpulver fällt aus der unteren Mündung *E* des Erz-

Fig. 109.



Fig. 110.

behälters unmittelbar auf den Boden der Rinne und wird von dort in den Roheisenstrom hineingespült. In der Rinne ist der feuerfeste Stein *F* aufgestellt, der unten bei *G* durchbohrt ist, so dass der Roheisenstrom durch diesen Stein gestaut und nach beiden Seiten geführt wird, während das Erz mittels des durch *G* gehenden Theiles des Roheisens in den Hauptstrom eingeführt wird.

Mechanische Rührvorrichtung für Puddelöfen. Nach C. Emmig (D. R. P. Nr. 123 595) wird die Arbeit des Puddelns dadurch erleichtert, dass die sog. Krücke, mit welcher der Puddler von Hand die flüssige Eisenmasse aufrührt, um sie mit der Flamme in Berührung zu bringen, mechanisch hin- und herbewegt, und bei welcher die Achse, um welche die Rührvorrichtung in horizontaler Richtung geschwenkt werden kann, senkrecht über der Mitte der Thüröffnung des Ofens liegt.

Elektrisch betriebene Beschickungsvorrichtung mit durch Traggestänge bewegter Mulde für metallurgische Oefen von L. Müller (D. R. P. Nr. 121 143) ist dadurch gekennzeichnet, dass das in der Längsrichtung verschiebbare, um seine Achse drehbare Traggestänge und das Antriebswerk desselben in solcher Weise auf einem um eine wagrechte Achse schwingenden Traggerüst angeordnet sind, dass einerseits bei zurückgezogenem Traggestänge und unter Voraussetzung der vollen Belastung der von dem Traggestänge getragenen Mulde das Traggerüst in Bezug auf seine Drehachse annähernd im Gleichgewicht sich befindet, so dass für das Heben und Senken der Last durch das Schwingen des Traggerüstes verhältnissmässig geringe Kraft erforderlich ist, während andererseits die die Drehung und den Vorschub des Traggestänges bewirkenden Antriebsmotoren auf dem hinteren Theil des Traggerüstes derart angeordnet sind, dass sie an dem Vorschub des Traggestänges nicht theilnehmen.

Den Puddelprocess untersuchte L. Cubillo (Iron Coal 1901; Stahleisen 1901, 414), um besonders zu ergründen, ob die Oxydation der im Roheisen enthaltenen Metalloide und Metalle hervorgebracht wird durch den Sauerstoff des Herdmaterials oder durch den Sauerstoff der Gase, welche darüber streichen, wobei die Schlacke lediglich als Ueberträger dient. Der verwendete Puddelofen war ein solcher gewöhnlicher Art, mit Boetius-Feuerung.

Gewicht der Beschickung		220 k
„ des Erzquantums, mit dem der Ofen vor dem Versuche ausgekleidet war		181
„ der erhaltenen Luppen		185
„ der Schlacke des Ofens	165	189,5
„ „ „ vom Hammer	23	
„ „ „ von den Walzen	1,5	
Der Ofen wurde beschickt	9 Uhr	28 Min.
Die Beschickung war geschmolzen	9	53
Die Arbeit des Puddlers begann	10	7
Das Luppenmachen begann	10	35
Die erste Luppe kam unter den Hammer	10	43

Das zum Herd verwendete Erz war ziemlich rein und zeigte folgende proc. Zusammensetzung:

SiO_2	11,45
Al_2O_3	2,89
Fe_2O_3	75,98
MnO	1,03
CaO	1,85
MgO	0,56
P_2O_5	0,022
SO_3	0,027
Glühverlust	7,22

Es wurden alle 5 Minuten nach dem Schmelzen der Beschickung Proben entnommen:

	Roheisen	9 Uhr 55 Min.	10 Uhr	10 Uhr 5 Min.	10 Uhr 10 Min.	10 Uhr 15 Min.	10 Uhr 20 Min.	10 Uhr 25 Min.	10 Uhr 30 Min.	10 Uhr 35 Min.	10 Uhr 40 Min.	Luppen
C	2,85	2,980	2,808	2,670	2,586	2,322	2,322	1,931	1,46	1,19	0,97	0,240
Mn	0,540	0,108	0,083	0,029	Spuren	0,011	0,015	0,029	—	—	—	0,005
Si	2,72	0,508	0,257	0,089	0,024	0,09	0,07	—	—	—	—	0,015
P	0,44	0,202	0,192	0,067	0,046	0,026	0,018	0,08	—	—	—	0,015
S	0,16	0,064	0,064	0,044	0,032	0,028	0,028	0,025	—	—	—	0,008
Schlacken												
SiO_2		23,64	22,53	19,70	18,50	17,04	16,21	16,57	17,90	16,95	16,68	—
FeO		55,83	58,91	59,29	61,60	61,71	62,36	61,97	61,60	62,11	62,61	—
Fe_2O_3		8,25	7,25	7,82	8,25	9,68	10,38	10,81	11,24	10,66	10,81	—
Al_2O_3		1,59	1,70	2,12	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO		3,20	3,12	2,76	2,65	2,46	2,37	2,18	2,12	2,03	1,90	—
CaO		3,90	3,85	3,58	3,70	3,77	3,68	3,80	3,84	3,80	3,75	—
MgO		1,89	1,96	1,91	1,92	1,84	1,80	1,78	1,89	1,96	2,05	—
S		0,156	0,152	0,16	0,13	0,14	0,14	0,12	0,109	0,11	0,109	—
P_2O_5		1,88	1,89	1,79	1,73	1,51	1,38	1,23	1,12	0,997	0,96	—
	Fe = 49,20	Fe = 50,79	Fe = 51,59	Fe = 53,68	Fe = 54,78	Fe = 55,78	Fe = 55,78	Fe = 55,78	Fe = 55,57	—	Fe = 56,27	—
	P = 0,824	P = 0,826	P = 0,782	P = 0,748	P = 0,66	P = 0,60	P = 0,57	P = 0,49	P = 0,43	—	P = 0,419	—

Darnach stammt die Hauptmenge des in Reaction tretenden Sauerstoffs aus den Erzen, welche das Herdmaterial bilden; die Gase dienen vorwiegend zu Heizzwecken.

Verlust, Gewicht der Schlacken und Verbrauch an Erz.

	Proc. Verunreinigungen		Gesammtgewichte k		
	Angewendetes Roheisen	Luppen	Roheisen	Luppen	Verlust durch Oxydation während des Processes
C . . .	2,85	0,240	6,270	0,444	5,826
Mn . . .	0,54	0,005	1,188	0,009	1,179
Si . . .	2,72	0,015	5,984	0,028	5,958
P . . .	0,44	0,015	0,968	0,028	0,940
S . . .	0,16	0,008	0,352	0,015	0,337
	—	—	14,762	0,524	14,240

Obige Tabelle zeigt, dass 14,240 k Material bei dem Process oxydirten, welche sich aus 5,826 k Kohlenstoff, 1,179 k Mangan, 5,958 k Silicium, 0,940 k Phosphor und 0,337 k Schwefel zusammensetzen. Ausserdem wurden aber noch 20,762 k Eisen oxydirt. Der dazu nöthige Sauerstoff muss sich aus der Grundgleichung ergeben:

	Ofenschlacke	Hammerschlacke	Schlacke vom Walzwerk
SiO_2	13,75	16,98	8,13
FeO	59,54	56,57	62,36
Fe_2O_3	16,92	15,00	23,14
Al_2O_3	—	1,74	0,89
CaO	4,10	4,65	2,18
Mg	1,83	1,91	1,25
S	0,091	0,148	0,097
P_2O_5	0,68	0,904	0,352
MnO	1,16	2,04	1,26
Fe	58,16	54,50	64,70
P	0,297	0,375	0,153

Durch Berechnung ergibt sich ein Gehalt an Sauerstoff: in der Schlacke des Ofens 47,04 k, in der vom Hammer 6,50 k und in der vom Walzwerk 0,42 k, zusammen 53,96 k Sauerstoff. Der Kohlenstoff des Einsatzes, 5,826 k, verbraucht zur Verbrennung zu Kohlenoxyd 7,768 k Sauerstoff, was mit obigen 53,96 k zusammen 61,728 k ergibt. Die gesammte Schlacke enthält 119,46 k Eisen, davon abgezogen die Menge des verbrannten Eisens aus der Roheisen-Beschickung, ergibt den Eisengehalt des eingesetzten Erzes: 119,46—20,76 = 98,70 k Eisen, welche 141 k Eisenoxyd entsprechen = 185,5 k Erzeinsatz mit 75,88 Proc. Eisenoxyd. Das Erz enthielt

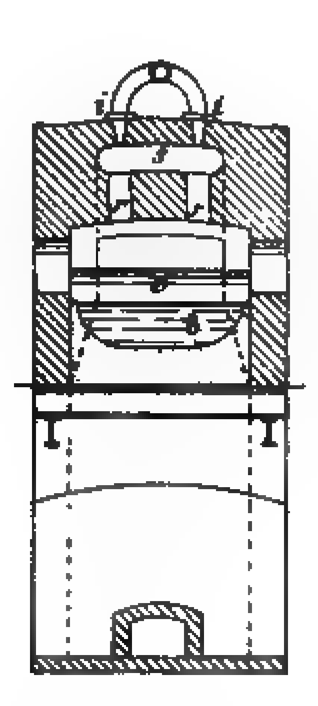
Sauerstoff der Schlacke + Sauerstoff des oxydirten Kohlenstoffs	=	Sauerstoff aus dem angewendeten Erz + Sauerstoff aus den Gasen.

Die als erstes Glied dieser Gleichung angeführte Schlacke enthält die Oxyde aller Substanzen ausser Kohlenstoff, sowie die Substanzen, welche vom Erzeinsatze herrühren. Die Gesammtschlacke betrug 189,5 k, welche sich aus 165 k Schlacke im Ofen, 23 k Schlacke vom Hammer und 1,5 k Schlacke aus dem Walzwerke zusammensetzen.

Regenerativ-Herdofen mit umkehrbarer Flammenrichtung, mit unmittelbar auf den Herd gerichteter Strahlgebläseflamme von E. Blass (D. R. P. Nr. 116 909), bei welchem nur die Verbrennungsluft im Wärmespeicher erhitzt und das zur Erzeugung der Strahlgebläseflamme erforderliche Gas unter Druck zugeführt wird. In Fig. 111 u. 112 ist *z* die Gaszuleitung, *g* das Gasventil, *i* und *i'* sind Strahlgebläse für das Gas, *h* ist der Herd für das Schmelzgut *b*, *l* das Luftventil, *w* und *w'* sind Wärmespeicher zum Vorwärmen der Verbrennungsluft, *s* und *s'* Schlitze für den Zutritt der heissen Verbrennungs-

Fig. 111.

Fig. 112.



luft zu den Strahlgebläsen, *r* und *r'* die engen Strahlgebläseöffnungen für den gemeinsamen Austritt von Gas und Luft und für die Einführung dieses Gemisches in den Verbrennungsraum *v*, *o* und *o'* weite Oeffnungen für den Austritt der Abgase aus dem Verbrennungsraum, *k* ist die Klappe zum Wechseln der Richtung der Luft bez. der Abgase, und *a* der Abzugskanal für die Abgase. Das unter Druck stehende Gas wird mittels der Zuleitung *z* durch das Strahlgebläse *i* in den Ofen bez. in den Verbrennungsraum *v* geführt. Das Gas bewirkt ein Ansaugen der Verbrennungsluft, die bei geöffnetem Luftventil *l* und der gezeichneten

Stellung der Wechselklappe *k* den heissen Wärmespeicher *w* durchströmt und durch Schlitz *s* zum Strahlgebläse tritt. Bei der Verbrennung des durch die enge Oeffnung *r* austretenden Gemisches von Gas und Luft entsteht eine Flamme, die mit ihrem heissesten Theil auf das Schmelzgut trifft und an dieses die grösste Hitze abgibt. Die Verbrennungsgase werden durch die Richtung der Strahlgebläseflamme nach der gegenüberliegenden weiten Oeffnung *o'* getrieben, durch welche sie den Herd- bez. den Verbrennungsraum verlassen und zum Wärmespeicher *w'* übergehen, an dessen Steinauskleidung sie ihre Wärme abgeben. Von hier gehen die Abgase weiter zum Abzugskanal *a*. Hat der Wärmespeicher von den abziehenden Gasen genügend Wärme aufgenommen, so wird die Flammenrichtung in bekannter Weise gewechselt. Die Oeffnungen *o* und *o'*, welche bedeutend weiter sind als die darüber befindlichen Oeffnungen *r* und *r'*, sind angebracht, um den Abgasen einen bequemen Ausgang aus dem Verbrennungsraum zu gewähren und sie zu veranlassen, ihren Weg zum Wärmespeicher nur durch diese Oeffnung und nicht durch die Strahlgebläseöffnung zu nehmen, obwohl die Oeffnungen *o'* und *r'* beide offene Wege zum Wärmespeicher *w'* sind. Dagegen gelangt nach der Umkehrung der Flammenrichtung die im Wärmespeicher *w'* erhitzte Verbrennungsluft aus diesem mittels des Schlitzes *s'* nur durch die Strahlgebläseöffnung *r'* in den Herdraum, obgleich auch jetzt neben der Oeffnung *r'* die Oeffnung *o'* sich in steter Verbindung mit dem Wärmespeicher *w'* befindet. Die heissen Abgase entweichen somit sehr schnell aus dem Verbrennungsraum, ohne das Strahlgebläse zu berühren oder zu beschädigen. — Der Ofen, bei dem Einrichtungen für die Vorwärmung des Gases fortgelassen sind, ist besonders für die Anwendung von Wassergas geeignet, welches, ohne vorgewärmt zu sein, eine Temperatur von etwa 1870° ergibt. Man kann den Ofen jedoch auch mit Einrichtungen zur Vorwärmung des Gases ausstatten.

Verfahren zum Reinigen von Eisen und anderen Metallen von F. W. Hawkins (D. R. P. Nr. 123 593) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle im geschmolzenen Zustande mittels eines Gebläses sehr fein zerstäubt und so durch eine Schicht von zerkleinertem basischen Material, welche zweckmässig erhitzt wird, hindurchfiltrirt werden.

Zur Kohlung und Desoxydation von Flusseisen empfiehlt F. Schotte (D. R. P. Nr. 119 836) Zusatz einer Mischung von Calciumsiliciumcarbid und trockenem Kalk.

Rückkohlungsverfahren. Um nach J. Maurer (D. R. P. Nr. 123 594) den Mangangehalt möglichst niedrig zu halten, wird die Rückkohlung dadurch bewirkt, dass man dem Metall im Cupolofen eingeschmolzene Stahl- und gut entphosphorte Flusseisenabfälle zusetzt, welche beim Niederschmelzen aus dem zum Schmelzen gebrauchten Koks wieder die erforderliche Kohlenstoffmenge aufnehmen. Es gelingt, den Mangangehalt ganz nach Belieben zu regeln und den Kohlenstoffgehalt gleichzeitig im gewünschten Grade zu steigern. Die eingeschmolzenen Bessemer-Thomas-Stahl- und Flusseisenabfälle enthalten einen Mangan-

gehalt von höchstens 0,9 Proc., der es ermöglicht, die Kohlung vollkommen in der Gewalt zu haben. Das Verfahren hat ausser der Herabdrückung des Mangangehalts und der Möglichkeit, einen dem Tiegelstahl ähnlichen Stahl durch Rückkohlung zu erzeugen, noch den Vortheil, dass man von der Verwendung von Roh- bez. Spiegeleisen unabhängig wird, indem man zur Kohlung die Abfälle beim Walzen von Schienen, Schwellen und ähnlichem Material verwenden kann, welche man zwecks Einschmelzens im Cupolofen in Stücke geeigneter Grösse schneidet, die man nach dem Einschmelzen der Charge zusetzt. Auch Stahl-Drehspäne, -Hobelspäne, -Feilspäne u. dgl. sind zur Einschmelzung geeignet. Es wird dadurch, wie leicht ersichtlich, der Bedarf eines Werkes an Spiegeleisen ganz bedeutend, um viel mehr als die Hälfte, vermindert und gleichzeitig der Handelswerth der Abfälle gesteigert. — Beim Siemens-Martin-Process, bei welchem vorzüglich Ferromangan oder hochprocentiges Spiegeleisen zur Rückkohlung benutzt wird, muss zum Einschmelzen des Materials ein Cupolofen verwendet werden und man kann dann das flüssige Metall der zum Abstich fertigen Charge im Ofen selbst oder bei deren Abfliessen in die Giesspfanne zusetzen und auf diese Weise einen ganz bestimmten Procentsatz an Kohlenstoff ohne unnöthige Erhöhung des Mangangehaltes erzielen. Bei dem bisherigen Verfahren, wo das zuzusetzende Material im Martinofen selbst geschmolzen wurde, ergab sich noch der Uebelstand, dass das im Martinofen einzuschmelzende Spiegeleisen bez. Roheisen durch den zu seiner Schmelzung verwendeten starken Luft- oder Sauerstoffstrom bis zur Hälfte entkohlt wurde, so dass beispielsweise der Kohlenstoffgehalt von 3,5 Proc. bis auf 1,8 Proc. sank; ausserdem kam hier noch in Betracht, dass die zum Abstich gut heisse Charge durch eine rasch geschmolzene Menge Roheisen derart abgekühlt wurde, dass das Giessen erschwert und nur minderwerthige und häufig schlechte und unbrauchbare Stücke gegossen wurden. Dagegen ist das Material, wenn man dasselbe im Cupolofen einschmilzt, so heiss, dass es eine Abkühlung nicht bewirken kann. Das Verfahren eignet sich natürlich auch für den Thomas-Process, soweit die Rückkohlung durch flüssiges Material bewirkt wird. — Zur Ausführung des Verfahrens kann man beispielsweise auf etwa 8500 k Eisen 1600 k Stahlabfälle und 200 k 30proc. Spiegeleisen verwenden, wobei die fertige Schmelze mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,46 und einem Mangangehalt von 0,64 erhalten wird, oder man kann auf etwa 8200 k zur Rückkohlung 2200 k Stahlabfälle und 80 k 80proc. Ferromangan verwenden, wobei die fertige Post 0,52 Proc. Kohlenstoff und 0,71 Proc. Mangan zeigt. Will man den Zusatz von Ferromangan oder Spiegel noch weiter herabdrücken, so kann man beispielsweise als Zusatz $^3/_5$ Stahlabfälle und $^2/_5$ 10- bis 12proc. Spiegeleisen verwenden. Das nach diesem Verfahren erhaltene Product zeigt beispielsweise eine Zerreissfestigkeit von 82 k auf 1 qmm bei einer Dehnung von 12 Proc. und Contraction von 32 Proc. Eine Schlagprobe ergab beispielsweise bei einem Fallgewicht von 600 k und einer Höhe von 2,5 m eine Durchbiegung von etwa 16 mm.

Verbesserung von Fluss- und Schweisseisen. J. Grabianski (D. R. P. Nr. 120 720) will auch rohem, noch nicht bearbeitetem fein- oder grobkörnigem Material, insbesondere Siemens-Martin-Flusseisen von 30 bis 40 k Festigkeit auf 1 qmm durch ein einmaliges Erhitzen und Eintauchen in ein angewärmtes besonderes Bad eine wesentlich höhere Festigkeit ertheilen, wobei das Material eine faserige Structur erhält bez. beibehält. Ein derartig behandeltes Eisen ist trotz seiner ausserordentlich hohen Festigkeit nie spröde und ist in dieser Beschaffenheit in allen Querschnitten und für alle technischen Zwecke als das sicherste Material zu verwenden. Zu diesem Zwecke lässt man das bis auf etwa helle Rothglut erhitzte Rohmaterial, oder unmittelbar nachdem dasselbe die Walzengerüste verlassen hat, durch ein besonderes angewärmtes, nicht unter 30° warmes Bad hindurchgehen, welches aus einer Lösung von Soda und Salpeter in Wasser besteht. Man löst in 100 *l* Wasser 500 bis 1100 g Soda und 200 bis 675 g Salpeter. Versuche haben gezeigt, dass durch Einwirkung dieses Bades die Zugfestigkeit von Flusseisen z. B. bei Blechen um 10 bis 15 k auf 1 qmm und bei geschweisstem faserigen Material um 5 bis 6 k auf 1 qmm steigt. Das Wesentlichste dieser Behandlungsweise ist aber, dass durch dieses Steigen der Zugfestigkeit das Material einen festen faserigen Bruch beibehält. Wird Fluss- oder Schweisseisen mit feinkörnigem Bruch der beschriebenen Behandlung unterzogen, so verändert dasselbe sofort seine Structur in eine schöne und feste Qualität. Das nach vorliegendem Verfahren behandelte Material ist also nicht brüchig und in Folge seiner unverwüstlichen Zähigkeit von unermesslichem Werth für den Schiffs-, Locomotiv- und Waggonbau bei ganz geringen Kosten.

Den Werth des Siliciums in dem englischen Roheisen für das saure Stahlverfahren bespricht A. Sahlin (Stahleisen 1901, 659). Er hält es für einen grossen Fehler, wenn man in England hierfür allgemein ein Roheisen mit 2,25 bis 2,75 Proc. Silicium verlangt. Für den sauren Bessemerprocess genügen 1,2 Proc. Silicium.

Zusätze beim Bessemern. Ist nach J. A. Leffler (Jernk.; Oesterr. Bergh. 1901, 471) das Roheisen an sich zu kalt, deutet sein Bruchaussehen auf ungewöhnlich langwierige Behandlung im Converter, wobei also durch Leitung und Strahlung viel Wärme verloren geht, oder kann der Converter das Eisen bedeutend abkühlen, dann setzt man vortheilhaft Ferromangan mit 80 Proc. Mn zu. Ist das Roheisen zu heiss, so wird durch Zusätze von Eisenabfällen, Erzstaub oder Glühspan abgeholfen. Abfälle wirken am wenigsten kräftig, da sie die Badetemperatur nur um so viel erniedrigen, als sie zum Erwärmen auf die Badetemperatur verbrauchen. Die beiden anderen Zusätze dagegen bewirken eine grosse Wärmeabnahme, bedingt durch die Eisenreduction. Vortheilhaft ist es, den Abfall möglichst zeitig zuzusetzen, um ihn gut zu schmelzen und im Bade zu mengen; sonst kann man ungeschmolzene Stücke mit abstechen, die den Stahl ungleich machen. Oft aber kann man nicht im Voraus wissen, ob der Convertergang zu heiss wird; dann

muss der Zusatz während der Operation geschehen, und man muss nach demselben lange genug auf die Charge blasen. — Während der heftigsten Kohlenstoffoxydation dürfen Zusätze nicht geschehen, da durch das gewaltsame Frischen Auskochen zu erwarten ist; der Zusatz hat deshalb vor oder unmittelbar nach dem Hauptkochen zu erfolgen; aber Erzstaub oder Glühspan kann doch heftigeres Frischen mit folgendem Auskochen veranlassen. Da die Zusatzgrösse zur Wärmeabnahme um ein Gewisses schwer zu bestimmen ist, so kann es manchmal besser sein, dies in 2 oder 3 Posten zu machen. Für Werke ohne Martinofen ist diese Abfallverwendung sehr vortheilhaft; man erreicht zunächst eine passendere Stahlzusammensetzung durch die normale Wärmeabnahme und gewinnt den Abfall in Flossenform wieder. — Heisser Gang verzögert das Bessemern dadurch, dass die Schlacke saurer wird, also langsamer frischt. Gewöhnlich wird das Silicium sehr rasch auf einen kleinen Rest niederoxydirt, bevor die Oxydation des Kohlenstoffs beginnt. Aber die Oxydationsgeneigtheit wächst schneller wie das Silicium und Mangan, wodurch das Entweichen jenes Stoffes in grösserer Menge beginnt, bevor der Siliciumgehalt auf denselben Grad niedergeht, wie bei normalem Gang und saurerer Schlacke. Dass die Schlacke bei überwarmem Gang weniger basisch ist wie gewöhnlich, verzögert den Weggang des Kohlenstoffes, der hauptsächlich von der Sauerstoffabgabe der Schlackenbasen, besonders des Eisenoxyduls abhängt, obgleich das Kochen zeitiger eintritt; gleichzeitig hindert der Kohlenstoff durch sein gesteigertes Oxydationsbestreben Mangan und Silicium, sich ebenso rasch wie bei normalem Gang mit dem Sauerstoff zu verbinden; der Stahl wird allzu mangan- und siliciumhaltig, wenn das Blasen zeitig eingestellt wird. — Ist das Roheisen kiesel- und manganarm, so frischt es äusserst leicht und heftig und dies um so mehr, als es gewöhnlich auch kalt ist; es erfüllt alle Bedingungen, eine eisenreiche, basische Schlacke zu bilden. Der Kohlenstoff entweicht unter gewaltsamem Aufkochen und das Product wird kalt und minderwerthig. Als Abhilfmittel hiergegen in nicht zu schweren Fällen wird Ferrosilicium angewendet. Man braucht je nach der Eisenbeschaffenheit recht grosse Zusatzmengen bis zu 200 bis 300 k für 3 bis 4 t, soll die gehörige Wirkung erreicht werden. Silicium erhöht die Badewärme beim Verbrennen und trägt dadurch und durch Bildung einer sauren Schlacke zu weniger heftigem Frischen bei. Das Ferrosilicium vorgewärmt zuzusetzen, ist natürlich nöthig, da so grosse Mengen angewendet werden, dass sehr viel Wärme verloren geht, wenn der Zusatz kalt erfolgt und Alles darauf ankommt, die Badewärme nicht sinken zu lassen. Ausserdem kann von dem Zusatz ein um so besseres Resultat erzielt werden, je rascher derselbe schmilzt und sich im Bade vertheilt, da das Silicinm dann schon von Anfang an vorhanden ist und den Gang verbessern kann; das Zusetzen in kleinen Stücken ist natürlich auch hier vortheilhaft. Ein Siliciumzusatz von 1 Proc. erhöht die Badewärme beim Verbrennen um 190°, trägt also beim Bessemern zur Wärmesteigerung am kräftigsten bei: Aber in diesem Falle hat das Silicium noch den

Vortheil, die basische Schlackennatur zu verringern, sie weniger frischend zu machen und so zu heftiges Kochen und Auskochen zu verhüten. Das Normalaussehen des schwedischen Bessemerroheisens von Longshütte ist $^{3}/_{4}$ grau in Probestäben von 30 $\times$ 45 mm Querschnitt und soll dann 2,7 Mangan und 0,9 Silicium enthalten; ist der Siliciumgehalt und dann gewöhnlich auch der Mangangehalt geringer, so wird es härter und im Bruch bis ganz weiss und dieses macht man am besten, indem man nicht nachbläst, wenn die Umstände das nicht absolut verlangen; ist es aber nicht allzu kalt, so kann man mit einem Zusatz von 200 bis 300 k Ferrosilicium die Operation glücklich durchführen. — Schliesslich kann das Roheisen auch zu grau ausfallen, wenn es zu viel Silicium und bisweilen auch zu viel Mangan enthält. Da die Schlacke dann schon genug frischend wird, so stellt sich träger Gang ein; solch trägfliessendes und graphitdickes Eisen will im Converter gern zusammenwachsen; in der Verlängerung der Formenlöcher bilden sich Trichter von durch den kalten Wind erstarrtem Roheisen. Durch solche Trichter dringt der Wind schwer vor und kommt mit dem Bade erst verspätet in Berührung; die oxydirende Luftwirkung auf das Bad wird sehr beschränkt und das trägt zu einem späten Kochen bei. Das flüssige Eisen, mit dem der Wind in Berührung kommt, ist auch nicht geeignet, rasch frischende Schlacke zu bilden. Da muss man mit einem oxydirenden Zusatz, reinem reichen Erzstaub oder besser mit Glühspan nachhelfen. Letzterer scheint kräftiger zu wirken, als das entsprechende Staubgewicht, was wohl von dessen Freiheit an SiO_2, vielleicht auch daher kommt, dass es aus grossen dünnen Schuppen mit zum Volum grosser Fläche besteht. Durch den Zusatz eines dieser Mittel in Mengen von 20 bis 200 k zu 3 bis 4 Tonnenposten wird der Kochbeginn ganz bedeutend beschleunigt; sie bringen sauerstoffhaltiges Eisen, das zum Frischen nöthig ist, herzu, das sich unter solchen Umständen aber so schwer bildet. Kann die Operation ohne Zusätze ausgeführt werden, so kann man die Zeit vor dem Kochen beliebig ausdehnen, z. B. in Longshütte auf 20 bis 25 Minuten. Dadurch können die Wärmeverluste durch Ausstrahlung der Wände und Nichtbenutzung des Windes so gross werden, dass kalter Gang eintritt. Obgleich der Zusatz von Erzstaub und Glühspan Wärmeabnahme erzeugt, so gewinnt man andererseits den Vortheil, dass die Operation rascher vor sich geht, wodurch obige Verluste vermindert werden; ausserdem kann man vortheilhaft 10 bis 20 k Ferromangan zusetzen. Bisweilen ist graues Roheisen so zusammengesetzt oder beschaffen, dass der Operationsgang sehr warm wird, auch wenn man die Zeit vor dem Kochen ungewöhnlich ausdehnt. Da wird der Nutzen des Glühspan- oder Staubzusatzes zweierlei Art, und besteht in schnellerem Frischen und verminderter Badewärme. Am besten aber ist es immer, den Hochofen so zu führen, dass alle Converterzusätze entbehrlich werden.

Spectroscopische Untersuchungen der Flammen, welche beim Herdfrischen und dem basischen Bessemerprocess auftreten, wurden von W. N. Hartley und H. Ramage

(Ber. deutsch. 1901, 799) ausgeführt, im Anschluss an ihre früheren Versuche über das saure Verfahren (Chem. Centr. 1895, 451). Damals wurde die Flamme über einem Siemens'schen Frischherd des Stahlwerkes in Crewe spectroscopisch untersucht, jedoch keine Linien von Metallen, ausser Natrium, aufgefunden. Das continuirliche Spectrum des von den Herdwänden ausgesandten Lichtes war sehr stark und dehnte sich bis zu einer Wellenlänge von 3470 aus. Zu jener Zeit wurden auch Beobachtungen über das Spectrum der Flamme oberhalb der in einem Schachtofen befindlichen Charge ausgeführt. Solange das Gebläse angestellt war, erschien die Flamme bläulich und liessen sich in deren Spectrum die Linien des Natriums, Lithiums und Kaliums beobachten. Wurde das Gebläse abgestellt, so wurde die Flamme kleiner und weisser, während die Linien der genannten Elemente deutlicher hervortraten; auch die Enden der beiden stärksten Mangan-Banden wurden gesehen. — Beim Blasen und Garfrischen beim basischen Bessemerprocess wurde die Birne zunächst mit 2 t Kalk in Stücken und dann mit 12 t flüssigem Metall, einer Mischung von Eisen, welches direct aus dem Gebläseofen kommt, und geschmolzenem Roheisen aus dem Schachtofen, beschickt. Das Gebläse wurde angestellt und das Gefäss in eine nahezu senkrechte Stellung gedreht. Das „Blasen" kann in drei Abschnitte getheilt werden. Der erste Abschnitt endet mit dem Fallen der Flamme, welches ein Zeichen dafür ist, dass die Kohle verbrannt ist. Der zweite Abschnitt ist vorüber, sobald das Gefäss behufs Entnahme einer Probe des Metalles niedergelassen und die Schlacke abgegossen wird. Hierauf wird neuer Kalk zugegeben und das Gebläse nochmals für einige Secunden angestellt, damit die Entfernung des Phosphors vervollständigt wird. Aus diesen Maassnahmen setzt sich der dritte Abschnitt zusammen. Die durchschnittliche Dauer des ersten Abschnittes ist 12 Min. 20 Secunden, während der zweite Abschnitt $5^1/_2$ Min. beansprucht. — Als das Blasen begann, wirbelte eine grosse Menge Kalkstaub aus der Birne hervor, die für 1 oder 2 Minuten jegliche Beobachtung unmöglich machte und die Instrumente und Beobachter einhüllte. An der Mündung des Converters war eine Flamme sichtbar, sobald sich die Staubwolke etwas verzogen hatte. Die Flamme hatte eine gelbe oder gelblich-rothe Farbe; sie nahm schnell an Länge zu und blieb hell wie bei dem „sauren" Bessemerprocess, bis sie zusammenfiel und der zweite Abschnitt begann. Während des Letzteren war die Flamme sehr kurz, und es entwich eine grosse Menge Rauch aus dem Gefäss. Die Flamme wurde länger und die Rauchmenge grösser in dem Maasse, wie das „Blasen" vorwärtsging. Sechsundzwanzig Platten wurden exponirt, jede derselben nahm mehrere Spectren auf; einige von diesen waren sehr scharf und gaben ein vollständiges spectralanalytisches Verzeichniss der Substanzen, welche in der Flamme während des Blasens in Zeitabschnitten von je einer Minute vorhanden waren. Die Spectren nehmen an Helligkeit in dem Maasse zu, wie der Process des Blasens während des ersten Abschnittes fortschreitet; dies kann nur von einem entsprechenden Ansteigen der Tem-

peratur des Schmelzflusses und der Flamme abhängen. — Beträchtliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Identificirung einiger Linien und Banden. Diese rührten hauptsächlich von der verhältnissmässig geringen Dispersion der weniger brechbaren Theile der grünen und rothen Strahlen her, durch welche gewisse Linien und die scharfen Enden der Banden bei den stark continuirlichen Spectren kaum erkennbar wurden. In anderen Fällen traten Linien auf, welche, als von seltneren Elementen herrührend, in Flammenspectren bisher noch nicht beobachtet worden waren; andere Linien wiederum waren viel stärker als das Studium der Knallgasflamme oder anderer Spectren desselben Metalles hatte erwarten lassen. — Die Versuche ergaben: 1. Linienspectren werden im Frischherdofen nicht beobachtet. Dies ist im Wesentlichen der Thatsache zuzuschreiben, dass die Atmosphäre des Ofens oxydirend wirkt und unter diesen Bedingungen nur das Natrium ein Spectrum liefert, welches sich in seiner Helligkeit dem in einer reducirenden Flamme erhältlichen nähert. Die D-Linie wurde bei der Beobachtung des Spectrums mit dem Auge wahrgenommen, war dagegen in den Photographien nicht erkennbar. — 2. Die Phänomene, welche bei dem „basischen“ Bessemerprocess auftreten, sind wesentlich andere als die bei dem „sauren“ Bessemerprocess wahrzunehmenden. — a) Die Flamme ist vom Beginn des Blasens an sichtbar, bez. sobald sich die Kalkstaubwolke verzogen hat. Hieraus ist zu schliessen, dass die unmittelbare Ursache dieser Flamme das Verbrennen kohlenstoffhaltiger, der Ausfütterung des Kessels entstammender Substanz ist, und dass das Leuchten dieser Flamme theilweise einer Verflüchtigung der Alkalien, sowie der Incandescenz des während des Blasens aufgewirbelten Kalkstaubes zuzuschreiben ist. — b) Die Verflüchtigung von Metall tritt in weitem Umfange schon bei einer ziemlich frühen Periode des Blasens ein und ist zurückzuführen auf die Differenz in der Zusammensetzung des verblasenen Metalles, hauptsächlich auf die geringere Menge Silicium. In praxi ist eine Unterscheidung des Zeitpunktes, in welchem bei dem basischen Process siliciumhaltige Schlacken gebildet und in der reducirenden, kohlenoxydreichen Atmosphäre erhebliche Metallmengen verflüchtigt werden, nicht möglich. — c) Eine bedeutende Menge Rauch wird gegen das Ende des zweiten Abschnittes erzeugt. Dieser Rauch rührt von der Oxydation des Metalles und des Phosphors im Eisenphosphid her, wobei eine hohe Temperatur entsteht, aber wenig oder gar keine Kohle zurückbleibt. Die Flamme ist verhältnissmässig kurz und die aufgewirbelten Metalldämpfe werden durch die Gebläseluft verbrannt. — d) Das „Garfrischen“ ist charakterisirt durch eine intensive Lichterscheinung, welche durch eine glänzend gelbe Flamme hervorgerufen wird; zu dieser Zeit entwickelt sich ein dichter Rauch, welcher aus oxydirten Dämpfen von Metallen, hauptsächlich Eisen, besteht. Die einzelnen Partikelchen dieses Rauches besitzen unzweifelhaft nur äusserst geringe Grösse; dies geht aus der Thatsache hervor, dass sie das auf sie fallende Licht zerstreuen, und die Wolke einen braunen Schatten wirft; an einem stillen Tage steigt der Rauch bis zu

bedeutender Höhe auf. Das Spectrum ist continuirlich, dehnt sich aber nicht über eine Wellenlänge von 4000 aus. Dies deutet darauf hin, dass die Lichtquelle nur eine verhältnissmässig niedrige Temperatur, etwa gelbliche Weissglut, besitzt. Dies führt zu dem Schluss, dass dieses Licht von lebhaft bewegten, sehr kleinen, flüssigen oder festen Theilchen ausgestrahlt wird, die etwa die Temperatur der gelblichen Weissglut besitzen. Die „Flamme" kann in diesem Stadium nur geringe Reductionskraft besitzen; dieser Umstand ist, in Gemeinschaft mit der niedrigen Temperatur die Ursache, dass sich die Linien des Lithiums, Natriums, Kaliums und Mangans bei der Aufnahme des Spectrums auf photographischem Wege oder mittels des Auges nur sehr schwach zeigen. — e) Die Flammenspectren des ersten Abschnittes unterscheiden sich bei dem „basischen" Process von den bei dem „sauren" Process zu beobachtenden durch mehrere Besonderheiten. Die Mangan-Banden sind relativ schwach, und es treten Linien auf, welche den gewöhnlich im Bessemer-Metall vorkommenden Elementen nicht eigen sind. In dieser Richtung machen sowohl die Metallcharge, wie auch das „basische" Material ihren Einfluss geltend. Spuren von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium entstammen vorwiegend dem Kalk, Mangan, Kupfer, Silber und Gallium dagegen dem Metall. Andere Metalle, z. B. Vanadin und Titan, liessen sich, da sie keine Flammenspectren liefern, nicht mit Sicherheit nachweisen; diese gehen, ebenso wie das Chrom, in oxydirtem Zustande in die Schlacke über. — 3. Die Intensität der Linien gewisser Metalle ändert sich mit der Menge dieser Metalle in der Charge; aber in einigen Fällen treten auch Schwankungen in der Intensität unter den Linien desselben Metalles auf. Die Schwankungen sind auf Veränderungen der Temperatur zurückzuführen; in dem Maasse, wie sich die Temperatur der Flamme steigert, verschwinden einzelne Linien, während andere stärker werden. Diese Veränderungen treten deutlicher im Bogenspectrum und besonders gut wahrnehmbar im Funkenspectrum des Eisens auf. Die Kalium-Linien und die Enden der Mangan-Banden wurden in einigen Fällen durch die Nachbarschaft von Eisen-Linien intensiver, aber dies ist zweifellos nur ein Resultat geringer Dispersion. Die beiden violetten Rubidium-Linien fallen nahezu mit 2 Eisen-Linien zusammen.

Die Kleinbessemerei und ihre Bedeutung für den Giessereibetrieb besprach C. Rott im Verein deutscher Giessereien. Nicht nur für den Stahlguss, auch für den Temperguss und zähen Feinguss hat sie sich Werth errungen, weil diese verschiedenen Eisensorten aus ein und derselben Birne gegossen werden können. (Vgl. Stahleisen 1901, 999.) Die Kleinbirne besteht aus dem Untertheil, dem Mittelstück und der Haube. In dem Untertheil, welches nach Ausbrennen der meistleidenden Düsenzone mit einem Reservestück rasch ausgewechselt werden kann, mündet der Gebläsewind von beiden Seiten aus den hohlen Drehzapfen ein. Vorher hat derselbe eine kleine Erwärmung in der Schlotöffnung durch die heissen Abgase der Birne erfahren und tritt nun

in die Windkammer ein, welche das Untertheil umfasst. In dieser vertheilt er sich auf die dort einmündenden 12 bis 15 Winddüsen, welche mit einer kleinen Neigung auf die Mitte des Bodens gerichtet sind. An dem Mittelstück sind die zur Wendung der Birne erforderlichen Drehzapfen, welche, hohl noch zur Windzuführung dienen, mit zwei starken Schildplatten befestigt; die Pressluft tritt durch Abgangsstutzen in das Untertheil. Das obere Ende des Mittelstückes erweitert sich in ovalem Querschnitt, um bei wagrechter Lage der Birne eine tiefere Sammelstelle für den fertig erblasenen Stahl zu ermöglichen. In der halben Höhe des Mittelstückes befindet sich der Vergasungsapparat: ein urnenförmiges Gefäss, in dessen verengtem Untertheil ein Fächerrädchen den Ausfluss des darüberliegenden Holzkohlenstaubes regelt. Bei der Umdrehung desselben fällt der Inhalt je eines Fächerabtheiles in die Ausflussöffnung und wird dort von einem seitlich eintretenden Windstrom in die Vorkammer fortgerissen, woselbst die Entzündung und Vergasung von der heissen Birne her erfolgt. Auf dem Mittelstück sitzt die Haube, welche die Birne nach oben zu abschliesst; ihre seitliche Mündungsöffnung zum Abzug der Gase ist mit einem Deckel versehen, um zeitweise die Birne unter Abschluss bringen zu können. Die Abstichöffnung für die Sammelstelle oder Sumpf liegt in der Haube am tiefsten Punkt bei wagrechter Lage, so dass gegebenenfalls der Stahl bei geschlossener Birne dort abgestochen werden kann; sonst wird er durch die Mündung leichter abgegossen. Das Umlegen und Wenden der Kleinbirne zum Einlauf des geschmolzenen Eisens und Ausguss des fertigen Stahls erfolgt mit einer Handdrehvorrichtung. Zwei Räderpaare, wovon ein Paar an der Birne sitzt, das andere in einem Vorgelege lagert, und die beide mit einer Welle verbunden sind, vollziehen leicht die Drehung. Zur Erzeugung der Pressluft dient ein Compressor mit Riemenantrieb, er erfordert eine Betriebskraft von 30 bis 40 Pf. Es werden hierfür auch Hochdruckgebläse angewendet, doch ist die Wirkung eines Cylindergebläses vorzuziehen. — Mit diesen Aenderungen, welche einmal eine ruhige Entkohlung befördern, andererseits eine dauernde Warmhaltung des fertigen Stahls erreichen lassen, wurde die Kleinbessemerei in kleiner Masse für den Stahlguss günstiger zu gestalten gesucht, und ist man im Stande, auch schwache Gegenstände in ungetrockneter Form tadellos, dicht und glatt giessen zu können. Durch die nasse Gussform, schwache Eingüsse, Trichter und Köpfe, im Vergleich zum Martin-Stahlofen, erspart man an Herstellungskosten. Die kleinen Chargengewichte von 400 k an gestatten die Anwendung schwacher und kleiner Gebläsemaschinen, so dass nur mit der Betriebskraft einer Turbine von 22 Pf. eine kleine Anlage mit günstigem Erfolg in Betrieb zu setzen war. Der Stahl war hitzig und flüssig, dabei weich und porenlos. Die Kleinbessemerei soll nicht der Grossproduction dienen, dafür ist der Siemens-Martin-Stahlofen da; sie soll eine Anlage für den kleinen und mittleren Stahlguss abgeben, für welchen auch höhere Verkaufspreise zu erzielen sind. — Die Reinigung und Entkohlung von Roheisen in der Birne wird schon seit Jahren in England betrieben

und dieses vorgefrischte, gefeinte Eisen als Material für die Tempergiessereien verkauft. Auch Deutschland ist Abnehmer dafür, besonders der Herd der Tempergussfabrikation, Westfalen. Walrand schlug zuerst vor, diesen Feinprocess in der Tempergiesserei selbst vorzunehmen, um sofort aus solcher kleinen Birne die Tempergussgegenstände zu giessen, statt des Bezugs vom Ausland mit nochmaligem Umschmelzen. Durch Vermischen von flüssigem Stahl und Graueisen in der Birne stellt man einen Feinguss mit erhöhter Festigkeit her, welcher, etwas nachgeglüht, sogar einen ringelnden Span beim Abdrehen ergibt. Eine vorhandene Eisengiesserei kann sich ohne wesentliche Unkosten auf die Kleinbessemerei einrichten, indem die Birne in der Nähe eines kleinen Cupolofens so aufgestellt wird, dass das flüssige Eisen in diese unmittelbar einfliesst. Die vornehmste Eigenschaft besitzt die Kleinbessemerei in der Fähigkeit, ihren Betrieb dem Gussbedarf anpassen zu können; sie bedingt keine Massenproduction und hat auch keinen Verlust beim Fehlen derselben. Wenn die Gussformen fertig sind oder ein eiliger Bedarf eintritt, wird die Kleinbessemerei in Betrieb gesetzt. Der Bessemerstahl ist hitziger und flüssiger, eignet sich deshalb auch zu schwachen Gussstücken und wird grösstentheils nur in nasser Form gegossen. Die Gussstücke sind glatt und von sauberem Ansehen und werden auch deshalb dem Martinstahlguss vorgezogen. Bei grosser Weichheit und porenloser Beschaffenheit lässt sich der Bessemerstahl sehr gut schmieden und schweisst sich vorzüglich; seine Zugfestigkeit liegt weit über 50 k auf 1 qmm.

Zum Härten von Eisen wird nach O. Schramm (D. R. P. Nr. 123 373) in Rosskastanienmehl eingebettetes Schweisseisen bis zur hellen Rothglut erhitzt und nach dem Erreichen des betreffenden Cementirungsgrades durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt, um den erwünschten Grad bez. die genügende Tiefe der Härtung zu erreichen.

Wiederherstellung von verbranntem Stahl. Wenn Stahl hergestellt, ver- oder bearbeitet wird, kommt es sehr häufig vor, dass derselbe überhitzt, d. h. verbrannt wird, wodurch Verlust an Material und Zeit entsteht, da ersteres unbrauchbar wird. G. Wölfel (D. R. P. Nr. 126 179) empfiehlt ein Gemisch von 8 Th. Borax, 2 Th. Salmiak, 4 Th. Colophonium, 1 Th. Salpeter, in Pulverform hergestellt, welches geeignet ist, die guten Eigenschaften des Stahls wiederherzustellen. In dieses Pulver wird der verbrannte Stahl im warmem Zustande gesteckt oder mit dem Pulver bestreut und geglüht, worauf er wie neuer, niemals überhitzter oder verbrannter Stahl weiter verarbeitet werden kann.

Zum Härten von Stahl werden nach Messerfabrik Reinshagen (D. R. P. Nr. 114 805) die in einem Metallbad bis zur Härtungstemperatur erhitzten Werkstücke in demselben oder in einem besonderen Metallbad, auf eine niedrige Temperatur allmählich zurückgeführt und darauf durch Ablöschen in Wasser oder einer äquivalenten Flüssigkeit gehärtet. Dadurch wird die grösstmögliche Zähigkeit, Dichtigkeit und Gleichmässigkeit der Härtung erzielt.

Zur Herstellung von Titan-Eisenlegirungen benutzen A. J. Rossi, J. Mac Naughton und W. D. Edmonds (D. R. P. Nr. 118921) ein geschmolzenes Metall, dessen Oxydbildungswärme muthmaasslich grösser ist als diejenige des Titans, z. B. Aluminium oder auch Zink. Nachdem das Aluminium geschmolzen ist, wird in den Schmelztiegel die erforderliche Menge Eisen gebracht und geschmolzen. Nun wird Titansäure in das Bad eingeführt, z. B. Rutil, oder Eisen enthaltende Titansäure, worauf die Temperatur bis zum Beginn der Reaction erhöht wird, bei welcher die Titansäure ihren Sauerstoff an das Aluminium abgibt. Neben Thonerde bildet sich eine Titan-Eisenlegirung.

Herstellung von Chromstahl. Nach Société générale des aciers fins (D. R. P. Nr. 120310) pflegt man bei der Bereitung von Chromstahl im Siemens-Martin-Ofen dem Stahlbad Chrom in Form grober Stücke Chromeisens zuzusetzen und dabei auch Aluminium zur Desoxydation anzuwenden. Bei diesem Verfahren schmilzt das Chrom nur unvollständig, so dass es sich nach erfolgtem Abstich theilweise als Chromoxyd auf der Sohle des Ofens wiederfindet. Zur vollständigen Schmelzung des Chroms wird nun vorgeschlagen, das Chrom in Form fein gepulverten Chromeisens nicht in das Stahlbad, sondern in die Giesspfanne auf den Boden derselben, und zwar in Verbindung mit einer bestimmten Menge ganz fein gepulverten Aluminiums zu legen. Wird nun der Ofen abgestochen, so fliesst ein Strahl flüssigen Stahls in die Giesspfanne und entzündet hierdurch das auf dem Boden derselben befindliche Aluminium. Den zu dieser Verbrennung nöthigen Sauerstoff nimmt das Aluminium in Folge seiner feinen Zerpulverung aus der jedes Atom umgebenden Luft. Es erzeugt hierbei eine Reactionstemperatur von annähernd 3000° und schmilzt hierdurch das in seiner Umgebung befindliche Chromeisen, dessen Chrom zur vollständigen Schmelzung einer Temperatur von 2000° bedarf, so schnell und vollkommen, dass sich das Chrom sofort mit dem nachfliessenden Stahl auf das Innigste verbindet. Es wird auf diese Weise ein Stahlblock geschaffen, der einen durchaus gleichmässigen und auch vorher zu bestimmenden Chromgehalt aufweist und sich auch dadurch noch auszeichnet, dass er ausserordentlich dicht und blasenrein ausfällt. Letzteres rührt her von der durch die Verbrennung des Aluminiums hervorgerufenen Ueberhitzung des gesammten Inhalts der Giesspfanne und wird deshalb auch zur Erzielung eines dichten und blasenreinen Stahlblocks das Aluminiumpulver ohne den Chromzusatz angewendet.

Aenderungen des schmiedbaren Guss beim Ausglühen. J. Howard (Ironag. 1901, Sept.) hat Probestäbe folgender Zusammensetzung

Silicium	0,84 Proc.
Schwefel	0,051
Phosphor	0,202
Ges. Kohlenstoff	2,30
Graphit. Kohlenstoff . .	0,16
Mangan	0,44

nach der Hälfte der üblichen Glühdauer untersucht. Von den Stäben wurden von der Oberfläche etwa 3 mm dicke Späne auf einer Hobelmaschine abgehobelt; Proben aus der Mitte des Stückes mit einem Bohrer genommen:

	äussere Schicht	Mitte
Silicium	0,84 Proc.	0,84 Proc.
Schwefel	0,090	0,053
Phosphor	0,18	0,018
Mangan	0,45	0,44
Kohlenstoff	1,39	—
Graphit. Kohlenstoff	0,64	—

Von den nochmals geglühten Probestäben hatte die äussere Schicht folgende proc. Zusammensetzung:

Silicium	0,75
Schwefel	0,096
Phosphor	0,22
Mangan	0,55
Graphit. Kohlenstoff	0,193
Gesammt-Kohlenstoff . . .	0,29

Sprödewerden von weichem Stahl durch Glühen. J. E. Stead hat schon früher angegeben, dass weiche Stahlbleche mit 0,05 bis 0,12 Proc. Kohlenstoff nach 48stündigem anhaltenden Glühen bisweilen unter Umständen eine merkwürdige Geneigtheit zum Brechen zeigen, wenn sie heftig gestossen oder gehämmert werden. Er unterscheidet jetzt (Jernk. 1901; Oesterr. Bergh. 1901, 202) zwei Schwächearten. Bei der ersten liegt die Schwäche zwischen den Metallkörnern, d. h. wo die Körner sich berühren. Bricht man ein solches Metall ab, so geht der Bruch zwischen den Körnern durch; diese Art nennt er intergranuläre oder Schwäche zwischen den Körnern. Bisweilen sind die Metallkörner nicht in vollständigem Contact, sondern werden durch Hüllen von Stoffen getrennt, die sich beim Erstarren oder langsamen Erkalten des Metalles abscheiden. Die harten weissen und spröden Hüllen von Eisencarbid, welche die Körner im Stahle mit über 1 Proc. Kohlenstoff umgeben, bilden die schwächsten Stahltheile, und ein erfolgender Bruch geht hauptsächlich durch dieselben. — Eine andere Art von Schwäche zwischen den Körnern erscheint, wenn auch keine spröde Kornhülle vorhanden ist. Das merkt man besonders an manchen geglühten phosphorhaltigen Stahlsorten. Arnold nimmt an, dass die Krystallkörner eines solchen Metalles beim Erkalten sich unregelmässig zusammenziehen und sich von einander zu trennen suchen, wobei die Vereinigung der Körner unvollständig wird oder unnatürliche Spannungen entstehen. Allemal geht der Bruch bei einem solchen Material vornehmlich zwischen den Körnern hindurch, und man kann also 2 intergranuläre Schwächen unterscheiden: 1. Das Korn wird von einer spröden Hülle umgeben, die anders als die Kornmasse selbst zusammengesetzt ist; oder 2. die spröde Hülle fehlt und die Körner befinden sich aus einer noch unbekannten Ursache in keinem vollständigen Zusammenhang mit

einander. — Die andere Metallschwäche liegt darin, dass die Schwächelinie nicht zwischen den Körnern sich befindet, sondern von den wirklichen Spaltungsebenen der Körner selbst gebildet wird. Früher wurden Beispiele von Würfelbildungen angeführt, die durch ein grosses Krystallkorn von kohlenstofffreiem, phosphorhaltigen Eisen gespalten wurden. Seitdem hat man Krystallkörner aus fast reinem Eisen erhalten, die fast ebenso leicht auf gleiche Weise gespalten wurden. Da bei der Prüfung einer Masse oder eines Aggregates von Körnern der Bruch stets gerade durch die Masse ging und nie den Contactflächen zwischen den Körnern folgte, so wird diese Schwäche die der Spaltbarkeit genannt. Durch Aetzen der unpolirten Bruchflächen gespaltener, rectangulärer Stücke von fast reinem Eisen mit Salpetersäure hat man gefunden, dass ganz vierkantige Eisenstücke in die Lösung gehen, wobei verschieden deutliche Löcher oder Vertiefungen sich ergeben, deren alle sechs Flächen gleichgebildet sind. Dies beweist, dass reines Eisen aus cubischen, nicht octaedrischen Krystallen besteht. Man hat auch gefunden, dass in einem polirten und mit Salpetersäure geätzten grobkörnigen Eisenstück die verschiedenen Körner das Licht unter verschiedenen Winkeln reflectiren. Hält man ein solches Blech gerade vor die Augen mit dem Rücken gegen die Lichtquelle, so findet man manche Körner sehr klar beleuchtet, während die übrigen an Klarheit wechseln. Wendet man das Probestück etwas aus der Verticalebene, so werden die hellen Körner dunkel und umgekehrt, und jede Bewegung bringt eine Veränderung hervor. Man findet, dass die das rechtwinkelig einfallende Licht reflectirenden Körner bei einem Schlag auf die Hinterseite mit einer stumpfen Spitze am leichtesten zerbrechen und dass der Bruch gewöhnlich rechtwinkelig zur Fläche geht. Bei starkem Aetzen ergeben diese Körner die regelmässigsten vierkantigen Vertiefungen, wie das Mikroskop leicht zeigt. Das beweist, dass die Flächen der moleculären Krystalle in diesen Körnern parallel mit und rechtwinkelig zu der Fläche der Probe stehen. Zu den Körnern, die beim Wenden der Probe die Lichtstrahlen reflectiren, bilden die moleculären Krystallflächen einen verschieden spitzen Winkel mit der Probefläche. Dies lässt sich alles durch ein einfaches Diagramm leicht veranschaulichen. — Grobe reine Eisenkörner sind nach drei Richtungen spaltbar, woraus folgt, dass, bestände ein Eisenstück in einer Platte oder einem Blech nur aus einem, aus gleichmässig gelagerten Molecülkrystallen zusammengesetzten Korn, dieses Blech leicht in zwei rechtwinkeligen Richtungen brechen würde, weil die Krystallachsen stets rechtwinkelig zu einander sind. Bestände die Platte aus grossen und kleinen Körnern, bei denen die Richtungen der Achsen fast, aber nicht ganz in den verschiedenen Körnern gleich wären, so würde dieselbe am schwächsten sein und deshalb leichter in denselben zwei Richtungen brechen. Wahrscheinlich würden eine grob- und eine feinkörnige Platte einen Unterschied zeigen, doch nur in der Stärke, nicht in der Bruchrichtung; beide würden die Bruchneigung in rechtwinkeligen Richtungen offenbaren, aber die eine wird leichter brechen als die andere. Wenn in

einem Eisenstück nahe an der Oberfläche einige ebenso zusammengesetzte Körner mit Krystallachsen in denselben Richtungen vorkämen, sucht ein entsprechend ausgeführter Stoss an dieser Stelle eine Spaltung hervorzubringen, die, einmal begonnen, sich gerade durch das ganze Eisenstück fortsetzen würde. Wenn dagegen naheliegende Krystallkörner so gebaut sind, dass die Spaltungsflächen unter sich bedeutende Winkel bilden, so würde, auch wenn die Körner relativ gross sind, ein solches Stück mehr Festigkeit zeigen, als ein feinkörniges mit symmetrisch angeordneter Metallmasse. — Bei sonst gleichen Factoren muss man bekanntlich darnach trachten, Constructions- und anderen Stahl möglichst feinkörnig zu machen. Sprödigkeit kann also dadurch verursacht werden, dass die Krystalle in neben einander liegenden Körnern sich symmetrisch ordnen. Glücklicherweise ist dies in der Regel beim Eisen und Stahl nicht der Fall; hier ordnen sie sich unsymmetrisch. Bisweilen aber kommt doch das Gegentheil vor, und das reinste, weichste Material kann ganz spröde werden. — Erhitzt man praktisch reines Eisen im vorderen Theil eines Muffelofens, wo die Temperatur 600 bis 750° beträgt, so entwickeln sich die ursprünglich kleinen Körner zu grösseren, d. h. bei 600 bis 750° verändern die in vielen verschiedenen Richtungen gehenden Achsen in den neben einander liegenden Körnern ihre Lage, so dass sie parallel werden. Zugleich verschwindet der Unterschied zwischen diesen Körnern und das Resultat wird ein grosses Korn, dessen Masse gleich der Massensumme der früheren Körner ist, das Eisen wird mehr oder weniger grobkrystallinisch. Diese Veränderungen erfolgen nicht rasch; die Zeit ist ein wichtiger Factor, und das gewöhnliche Verfahren, die kohlenstoffhaltigen Stahlsorten zu erweichen und ihnen die grobe Structur durch längeres Erhitzen auf Rothglut zu entziehen, erzeugt bei praktisch kohlenstofffreiem Eisen die Entwickelung von grossem Korn, welches das Material bald spröde macht, bald auch nicht. Bestehen die Körner in einem Eisenstabe aus Krystallen, deren Spaltungsebenen im Allgemeinen rechtwinkelig zum Längen- und Querschnitt des Stabes liegen, so bricht derselbe leicht. Sind die Spaltungsebenen dagegen unsymmetrisch geordnet, aber die Zusammensetzung und Grösse der Körner sonst gleich, so wird die Stange, ohne zu brechen, einen relativ grossen Widerstand leisten. Wo grosse Körner vorhanden sind, müssen grosse Spaltungsflächen und Schwächelinien entstehen; auch wenn die Achsenlage in den Krystallgruppen, aus denen die Körner bestehen, ganz vortheilhaft geordnet ist, bleibt es klar, dass viele kleinere, ebenso gebaute Körner viel stärker werden und grösseren Widerstand leisten können. Nicht grobkrystallinische Stücke, durch Erhitzen von reinem Eisen auf 700° erhalten, konnten mit einem starken Schlag abgeschlagen werden. Das Mikroskop zeigte durch die Lichtreflexion, dass die bisweilen grossen, geätzten Körner ihre Spaltungsebenen nicht rechtwinkelig zur Oberfläche hatten. Diese Proben konnten ohne Bruch doppelt gebogen werden. Oft brach eine grobkrystallinische Stange, die rechtwinkelig gebogen war, beim Geraderichten, während dieselbe Stange mit feinem Korn das ver-

trug. Obgleich Laboratoriumsversuche kein sprödes, krystallinisches Eisen ergaben, ist es möglich, dass dies bei hinreichender Wiederholung gelungen wäre. Zufällig fanden sich Stäbe aus reinem schwedischen Material, die schon spröde waren und in denen die Spaltungsebenen gewöhnlich rechtwinkelig zur Aussenfläche lagen. Leider konnte deren vorherige Behandlung nicht erfahren werden, nur dass sie länger bei 700° erhitzt gewesen, was mikroskopisch sicher nachzuweisen war. — Verschiedene dünne Blechstücke wurden in einer dichten Kiste bei etwa 700° 48 Stunden lang geglüht; nach dem Erkalten schnitt man sie mitten durch, eine Hälfte kam zur Untersuchung, die andere wurde wieder 48 Stunden geglüht. Die Körner in der Stabmitte waren nach wiederholtem Glühen grösser als früher; aber nach der ersten Glut war die Mitte mit einer grobkörnigen Schicht umgeben. Nach dem Poliren und Aetzen mit Salpetersäure konnten auf den Flächen Körner bis zu 1 cm Grösse beobachtet werden. Biegeversuche gelangen nur bisweilen; aber alle Proben brachen beim Geraderichten nach dem Biegen von 60°. Erhitzte man diese Proben auf 900° und liess sie natürlich erkalten, so wurden sie ausserordentlich zähe, liessen sich ohne Bruch hin- und herbiegen, und die grobkörnige Schicht auf der Oberfläche war verschwunden. Dieses einfache Erhitzen hatte das verschieden spröde, geglühte Material in zähen und starken Stahl verwandelt. Die Veränderung nach dem zweiten Glühen war besonders deutlich; die äussere Schicht von grobkörnigem Stahl veränderte sich in feinkörniges Material, übereinstimmend mit der inneren Structur, die nach jedem Glühen durchweg ziemlich feinkörnig blieb. Aber die merkwürdigste Erscheinung war, dass die Schicht ungefähr 3 mm vor der jetzt feinkörnigen Hülle grobkörnig mit 5- bis 20mal grösseren Körnern wie vor und hinter derselben war. Die Stangen brachen nicht so leicht wie nach dem ersten Glühen, was mit Rücksicht auf die Verschiedenheit in den äusseren Theilen zu erwarten war. Die dritte Glühoperation schien keine grosse Veränderung zu verursachen; man beobachtete, dass die Schwäche der Stäbe nach dem Glühen auf die grobkrystallinische Hülle beschränkt wurde, nach deren Abhobeln sich die inneren Theile stark und zähe erwiesen. Der Kohlenstoffgehalt dieser Probestäbe wechselte zwischen 0,08 und 0,12 Proc. Die Aussentheile zeigten nach dem Glühen nur Spuren von Kohlenstoff, was beweist, dass, obgleich das Glühen im geschlossenen Eisenkasten geschah, um die Stäbe vor äusserer Oxydation zu schützen, darin oxydirende Gase vorhanden sein mussten, die hinreichten, den Kohlenstoff theilweise zu oxydiren, die aber das Eisen selbst nicht merklich alteriren konnten. — Sprödigkeit kommt zufällig in Blechen von 0,883 bis 3,404 mm Stärke vor. Auch die überwiegende Menge stärkerer Bleche hat fast immer Neigung zur Sprödigkeit erkennen lassen; dieselbe ist bisweilen „intergranulär“, öfter jedoch „interkrystallinisch“. Die Schwächelinien in jenen Proben nehmen keine bestimmte Richtung an und die Bleche brechen vollkommen so wie Gusseisen. Die schwächsten Stellen in diesen haben aber fast allemal bestimmte Richtungen, nämlich ungefähr 45° zu der Richtung,

in der die Bleche gewalzt wurden, und rechtwinkelig zur Blechfläche; die schwachen Linien entsprechen den Spaltungsrichtungen eines Würfels mit vier Flächen in einem Winkel von 45° gegen die Blechkanten und mit zwei Parallelen mit den Blechseiten. Solches Material lässt sich zusammenbiegen und hämmern, wenn das Biegen in der Richtung des Walzens oder winkelig darauf geschieht, dagegen bricht es leicht, wenn man es unter einem Winkel von 45° gegen die Walzrichtung zu biegen sucht. Die Eigenschaft, dass der Bruch in rechtwinkelig entgegengesetzten Richtungen erfolgt, ist längst bekannt, man scheint jedoch auf das bestimmende Verhältniss zwischen der Bruch- und Walzrichtung keine Rücksicht genommen zu haben. Offenbar ist das Walzen die ursprüngliche Ursache, aber in keinem Falle haben die gewalzten Bleche vor dem Glühen eine Bruchneigung in rechtwinkeligen Richtungen gezeigt. Das Walzen aller dieser Bleche erfolgt, wenn der Stahl eine Temperatur von etwa 600° besitzt; die Bruchfläche zeigt stets eine faserige Structur und die polirten Flächen sehen ebenso aus. Hieraus kann man folgern, dass, wie das Licht auf einer photographischen Platte ein latentes Bild erzeugt, das, obgleich unsichtbar, durch chemische Reagentien entwickelt und hervorgerufen wird, das Walzen auf ähnliche Weise dem Stahl das Krystallisationsbestreben in bestimmten Richtungen verleiht, die dann durch das Glühen entwickelt werden. Es hält schwer, die Natur der durch die Walzen hervorgerufenen Veränderung genau zu bestimmen, aber das mikroskopische Aussehen der geätzten Proben und Bruchflächen scheint anzudeuten, dass das Eisen die Tendenz hat, sich in dünnen Scheiben ausätzen zu lassen und als ob diese Scheiben über einander gleiten wollten, wenn solche Proben gedreht oder gestreckt werden. Das Blechwalzen erfolgt bei einer solchen Temperatur, dass die ausgeplatteten Körner sich nicht in unregelmässigen, polygonalen Gruppen ordnen können, bevor sie erkalten, und es scheint, dass durch das Walzen die Krystallscheiben über einander gleiten, mit den Winkelspitzen gewöhnlich in derselben Richtung, in der das Auswalzen erfolgt, und rechtwinkelig dazu. Wird ein solches Blech geglüht, so beginnen die krystallbildenden Kräfte zu wirken, und an vielen Stellen beginnt ein systematisches Anordnen kleiner Krystalle. Die dabei gebildeten grösseren Krystallgruppen haben da ihre Achsen und Spaltungsebenen in derselben Richtung wie die kleinen integrirenden Krystalle in dem gewalzten Blech. Ein Beispiel von sehr grobkrystallinischer Structur zeigte ein geglühtes Blech, das auf 1,651 mm ausgewalzt und dann 48 Stunden lang geglüht war; es enthielt 0,035 Kohlenstoff, 0,331 Mangan, Spur Silicium, 0,019 Schwefel und 0,057 Phosphor. Betrachtete man das Blech unter verticaler Beleuchtung, so erschienen etwa $^1/_3$ der Körner glänzend; drehte man es mit 10° Neigung nach verschiedenen Richtungen, so wurden fast alle Körner glänzend, was beweist, dass die molecularen Krystallflächen fast mit der flachen Blechfläche zusammenfielen. Die übrigen Krystallflächen liegen allgemein unter 45° gegen die Richtung, in der das Blech gewalzt wurde, die zwischen 40 und 50° wechselt.

Diese mikroskopischen Resultate werden auch durch das Zerschlagen der Probe und das Winkelmessen zwischen den Spaltungsflächen nachgewiesen. Der Bruch folgte den Schwächelinien; die verticalen Flächen waren rein und correct und gingen, praktisch genommen, von der Vorderseite nach der Hinterseite des Bleches. Deshalb war es leicht, an jedem zerbrochenen Krystallkorn die Richtungswinkel der Bruchfläche zu messen. In der Mitte des unteren Theiles befand sich ein kleines Korn mit Krystallflächen unter 45° Neigung gegen die Bruchfläche, und an diesem Korn hörte der Bruch von beiden Seiten auf; erst durch wiederholtes Hin- und Herbiegen konnten die beiden Stücke getrennt werden. Streifen von diesem Blech verlängerten sich vor dem Bruch um 30 Proc. und besassen in allen Richtungen ausser der Schwächelinie grosse Stärke. Durch das Erhitzen auf 900° während einer Minute verschwanden alle Eigenthümlichkeiten, und dasselbe Blech wurde nach allen Richtungen feinkrystallinisch und zähe. — Es fehlen hinreichende Beweise zur zuverlässigen Beurtheilung der intergranulären Schwäche; aber in zwei oder drei untersuchten Fällen fand sich ein bedeutender Phosphorgehalt, und eine sehr spröde Probe enthielt 0,04 Kohlenstoff, 0,431 Mangan, Spur Silicium, 0,063 Schwefel und 0,263 Phosphor; 48stündiges Umglühen stellte die guten Eigenschaften nicht wieder her, aber der Charakter wurde verändert, so dass der Bruch durch und neben den Körnern hindurchging. — Bei den letzten Untersuchungen an spröden Blechen wurde Nachstehendes beobachtet: 1. Bisweilen kann das eine Blechende zähe und gut sein und ein Theil des anderen mehr oder weniger spröde; ein untersuchter Fall ergab keinen Zusammensetzungsunterschied. Man musste anfangs annehmen, dass die Umstände beim Glühen nicht absolut gleich waren; es ist aber schwer einzusehen, wo und wie ein solcher Unterschied entstand, wenn man nicht annimmt, dass die Wärmeverhältnisse verschieden waren und die Schuld trugen. 2. Manchmal ist eine Blechseite spröde, die andere ganz zähe. Dabei sind die inneren Körner gewöhnlich dunkler als die äusseren, was darauf deutet, dass die Spaltungsflächen in den Körnern auf der spröden Seite fast in derselben Ebene liegen; diese Seite war spröde, die andere zähe. 3. Ab und zu ist die Oberfläche spröde und das Innere zähe. 4. Es kommt auch vor, dass die äussere Hülle zähe und das Innere ganz spröde ist. — Diese Fälle, in denen in dem unbedeutenden Abstande von 2 mm zähes und sprödes Material vorkam, mussten die Annahme beseitigen, dass hierbei die verschiedene chemische Zusammensetzung einen wichtigen Factor bilde. Das Erhitzen der gewalzten Bleche auf 900°, gefolgt von langsamer Abkühlung, würde ohne Zweifel ein zähes Material ergeben; aber 900° ist eine hohe Temperatur und die Glühkästen würden bald zerstört werden. Manchem wird es wahrscheinlich erscheinen, dass, wenn das Walzen in bestimmter Richtung nur die Ursprungsursache der rectangulären Schwäche ist, das Walzen in verschiedenen Richtungen, wodurch eine latente Bruchneigung von einer anderen aufgehoben würde, dem Sprödewerden vorbeugen könnte. Praktisch wird ein solches Walzen natürlich schwer und mit

den jetzigen Einrichtungen unmöglich sein. Wahrscheinlich aber ist es, dass, liesse man das Blech die letzten zwei bis drei Durchgänge durch Walzen machen, die z. B. mit 15° gegen die Längenrichtung erst nach der einen, dann nach der anderen Seite umwechseln, die Sprödigkeitstendenz bedeutend abnehmen, wenn nicht aufhören würde. Ein solches Verfahren würde aber unregelmässig geformte Bleche und somit mehr Abfall liefern und wenig vortheilhaft sein. Wie erwähnt, zeigen 0,711 mm Bleche nie rectanguläre Sprödigkeit, und kommt dieselbe nur bei dickeren Blechen vor. — Der Umstand, dass benachbarte Blechtheile in der Sprödigkeit wesentlich verschieden sind, obgleich deren chemische Beschaffenheit gleich ist, und dass die Temperatur in den verschiedenen Theilen der Glühkästen wechselt, dürfte andeuten, dass eine passende Temperatur den entscheidenden Factor bildet. — Der einzige wichtige Punkt, den man als erwiesen ansehen kann, ist, dass der Phosphorgehalt 0,08 Proc. nicht übersteigen darf. Eine Stahlprobe, die in gegenseitig rechtwinkeligen Richtungen sehr spröde war und das auch nach wiederholtem Glühen blieb, enthielt 0,11 Kohlenstoff, 0,345 Mangan, Spur Silicium und 0,09 Schwefel und 0,128 Phosphor.

Der Stahl der Bethlehem Steel Co. und der Taylor-White-Process wird von O. Thallner (Stahleisen 1901, 169) wenig günstig besprochen.

Thomas- oder Martin-Flusseisen. Nach F. Grassmann (Stahleisen 1901, 1021) ergaben die verschiedenen Verfahren folgende Selbstkosten: siehe Tabelle S. 216.

Für deutsche Verhältnisse haben die Bestrebungen, aus den Erzen direct Flusseisen zu erzeugen, mögen sie als Nebenprocesse auftreten oder selbständig betrieben werden, wenig Aussicht auf Erfolg, da alle diese Verfahren nur hochprocentige Erze verwenden können und letztere nur in ganz beschränktem Maasse in Deutschland zu finden sind. Durch Verwendung hochprocentiger Eisenerze würde man wieder dem Auslande, namentlich Schweden und Spanien, tributpflichtig werden, was vom nationalen Standpunkte aus jedenfalls zu bedauern wäre. Augenblicklich hat nur das nach dem gewöhnlichen Schrottschmelzverfahren im Martinofen hergestellte Martinflusseisen einen kleinen Vorsprung vor dem Thomasflusseisen, dies liegt aber nicht am Verfahren, sondern nur an den eigenthümlichen Marktverhältnissen, indem jetzt Schmelzschrott bedeutend billiger zu haben ist als Roheisen. Während bei normalen Marktverhältnissen der Preis des Schrotts etwas höher als der des Roheisens steht, ist augenblicklich der Unterschied so bedeutend, dass hierdurch die wesentlich höheren Schmelzkosten beim Martinverfahren ausgeglichen werden und das Endproduct sogar etwas billiger zu stehen kommt wie das Thomasmaterial. 1 t Schrott kostet jetzt nur 48 Mk., während Roheisen immer noch mit 55 Mk. für 1 t bewerthet werden muss. Arbeitet nun ein Martinwerk mit 70 Proc. Schrott und 30 Proc. Roheiseneinsatz und etwa 9 Proc. Abbrand, so würde zu obigen Preisen der Einsatz nur 55,10 Mk. betragen, und da die sonstigen Betriebskosten

	Thomas-Process		Daelen-Pszcolka		Talbot		Bertrand-Thiel		Martin-Schrott	
1. Preis des Rohmaterials für 1 t		56,00		55,00		55,00		55,00		33,60 16,50
2. Verlust bei Umwandlung des Rohmaterials . . .		8,73		6,11		0,00		0,00		5,01
3. Hilfsmaterialien:										
Dolomit	1,00		0,60		1,00		1,00		1,20	
Theer	0,20		0,10		0,10		0,10		0,10	
Erz	0,05		0,80		6,00		6,00		0,30	
Koks	0,30		0,20		0,10		0,10		0,10	
Kohlen für Gas . . .	0,05		2,20		3,50		3,50		4,00	
Kohlen für Dampf . .	2,15		2,00		0,80		0,75		0,60	
Kalk	2,25		0,80		0,80		0,80		0,80	
Graphit, Holz, Aluminium	0,13		0,10		0,10		0,10		0,10	
Material	0,35		1,30		1,40		1,20		1,20	
Stopfen, Ausgüsse . .	0,12		0,12		0,12		0,12		0,12	
Magazin	0,50		0,50		0,50		0,50		0,50	
Ferromangan . . .	2,00		2,00		2,80		2,80		2,00	
Gusssachen	0,25		0,25		0,25		0,25		0,25	
Coquillen	1,00		1,00		1,00		1,00		1,00	
Reparaturen	0,20	10,55	0,20	12,17	0,40	18,87	0,30	18,52	0,30	12,57
4. Löhne	—	2,00	—	4,00	—	4,00	—	4,00	—	4,50
5. Gehälter	—	0,50	—	0,50	—	0,50	—	0,50	—	0,50
6. Zinsen und Amortisation	—	1,10	—	1,40	—	1,70	—	1,20	—	1,40
Zusammen		78,88		79,18		80,07		79,22		74,08
7. Werth der Nebenerzeugnisse	—	4,00	—	0,50	—	0,80	—	2,00	—	0,50
Selbstkosten des Flusseisens		74,88		78,68		79,27		77,22		73,58

etwa 18,50 Mk. ausmachen, würde augenblicklich Martinflusseisen zu 73,60 Mk. herzustellen sein. Dieser Vortheil kann aber zu jeder Zeit wieder in das Gegentheil umschlagen, wenn die durch die Speculation in den Rohstoffen bewirkte Marktlage wieder ausgeglichen ist und Roheisen und Schrott ihrem wahren Werthe nach gehandelt werden.

O. Thiel (Stahleisen 1901, 1305) hält dagegen den Bertrand-Thiel-Process für vortheilhafter; darnach sind, um 1 t Flusseisen zu erzeugen, erforderlich: siehe Tabelle S. 217.

Der Cementirungsprocess zur Erzeugung fertiger Waare erfolgt nach C. W. Bildt (Wermländska Ann.) bei einer Temperatur, welche wenig niedriger als die ist, bei der die in der Kohlenstübbe eingebetteten Gegenstände schmelzen; das Cementirungspulver bildet ein Gemenge von ungefähr 60 Proc. Holzkohlenstübbe und 40 Proc. gebranntem Knochenmehl. Durch letzteren Zusatz bleibt das Cementpulver beim Brennen dicht, wodurch die Luft besser abgeschlossen und die Kohlenstoffaufnahme gleichmässiger wird. Als Cementirungsgut dient Frischeisen und gutes Flusseisen besonders mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Man cementirt die ganze Oberfläche des Gegenstandes oder nur

	Thomas-Process		Bertrand-Thiel-Process	
		Mk.		Mk.
Roheisen	1,156 t à 56,00	64,73	0,98 t à 55,00	53,90
Hilfsmaterialien:	Mk.		Mk.	
Dolomit	1,00	—	0,70	—
Theer	0,20	—	0,05	—
Erz	0,05	—	5,88	—
Koks	0,30	—	—	—
Kohlen für Gas	0,05	—	2,30	—
Kohlen für Dampf	2,15	—	0,75	—
Kalk	2,25	—	0,80	—
Graphit, Holz, Aluminium	0,13	—	0,10	—
Material	0,35	—	1,20	—
Stopfen, Ausgüsse	0,12	—	0,12	—
Magazin	0,50	—	0,40	—
Ferromangan	2,00	—	2,00	—
Gusssachen	0,25	—	0,25	—
Coquillen	1,00	—	1,00	—
Reparaturen	0,20	10,55	0,20	15,75
Löhne	—	2,00	—	2,00
Gehälter	—	0,50	—	0,50
Zinsen und Amortisation	—	1,10	—	1,00
	—	78,88	—	73,15
Werth der Nebenerzeugnisse	—	4,00	—	3,50
	—	74,88	—	69,65

Theile desselben; in diesem Fall wird der nicht zu behandelnde Theil mit Thon oder einem anderen feuerfesten Material bedeckt. Das cementirte Gut wird nicht umgeschmolzen; es ist fertiges Product oder wird zu verschiedenen Zwecken weiter bearbeitet. Der Cementirungsofen mit stationärer Cementirungskiste und abnehmbarem Gewölbe wird nach jeder Hitze zum Herausnehmen und Einpacken des Gutes abgekühlt. Ein anderer Ofen besitzt eine auf einem Wagengestelle gemauerte Kiste; nach der Operation wird die Lucke geöffnet, das Gestelle herausgezogen und ein anderes hineingeschoben, wodurch das Verfahren ein continuirliches wird. Diese Oefen haben sich bewährt; andere Constructionen haben sich auch bewährt, wenn nur rings um die Kiste gleiche Wärme herrscht, wozu sich Gasfeuerung empfiehlt; die Kiste und die inneren Ofentheile werden feuerfest ausgemauert. Das Gut legt man mit 5 bis 7 cm Abstand von einander und der Mauer ein, je nach der Stückgrösse und der Tiefe des gewünschten Kohlenstoffgehaltes. Das Cementpulver wird lose um das Gut geschüttet, damit es dem Gute nachfällt, wenn dieses niedergeht. Die angefüllte Kiste bedeckt man mit Lehm; der Deckelziegel wird eingemauert, und der Ofen ist betriebsfertig. Eine Feuerung von 20 Stunden bis zu einigen Tagen, je nach der Ofengrösse, ist zur Erreichung der nöthigen Hitze von 1100 bis 1200° in der Kiste

erforderlich. Die Temperatur wird in einer Röhre gemessen, die durch die Kiste eingemauert ist. Ist die verlangte Cementirungstiefe erreicht, so hört die Operation auf und der Kistendeckel wird abgenommen; nach dem Erkalten wird neu beschickt. Auf diese Weise können die kleinsten Sachen bis zu Panzerplatten cementirt werden; die Aufnahme von 1 bis 1,2 Proc. Kohlenstoff erfolgt von aussen nach innen. Nachstehende Tabellen geben die Gehalte an Kohlenstoff cementirter Gegenstände an.

I.

Tiefe:	0	1:25 cm	2,5 cm	3,7 cm
C: Proc.	1	0,70	0,40	0,25

II.

Tiefe:	0	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm	6 mm	8 mm
C: Proc.	1	1	0,8	0,35	0,12	0,10	0,04

Es sind: I ein 0,5 m Panzerstück aus Martinstahl mit 0,25 Proc. Kohlenstoff nach 12tägigem Cementiren; II eine etwa 2,5 cm Frischstange, 30 Stunden lang cementirt. Die Cementirungsdauer wurde vom Erreichen der erforderlichen Hitze bis zum Absperren der Flamme gerechnet. Durch die lange hohe Temperatur wird das Gut grobkrystallinisch und spröde; es muss stark bearbeitet werden, um die nöthige Stärke zu erlangen; das Gut kann man walzen, hämmern und heiss oder kalt bearbeiten. Die Verhältnisse zwischen den cementirten und den inneren, nicht cementirten Theilen des Gutes werden, unabhängig von der Formveränderung durch die Bearbeitung, nicht beeinflusst. Cementirtes rundes oder vierkantiges Nutzeisen zeigt, gewalzt und in Draht gezogen, dass die Stahlbildung gleichmässig der Cementfläche folgt; dasselbe findet, wie die Probe angibt, beim Schmieden statt. Folgende vier Proben aus Material mit Proc.

		I	II	III	IV
P	=	0,030	0,020	0,120	0,034
S	=	0,008	0,024	0,070	0,015
Si	=	0,040	0,006	0,012	0,135
Mn	=	0,020	0,170	0,380	0,620
C	=	0,040	0,080	0,080	0,300

sind: I Frischeisen, II basisches Martineisen, III und IV saures Bessemer- und Martineisen. Alle vier Proben sind in 4 cm Quadratstäben cementirt, geschweisst, zu Draht Nr. 5 verwalzt und in Flachdraht Nr. 5 bis Nr. 25 gezogen. Cementirtes und bearbeitetes Frischeisen, auch kohlenstoffarmes gutes Flusseisen lässt sich, ohne rissig zu werden, härten. — Das schwedische Handelseisen lässt sich, soll es nicht umgeschmolzen werden, nicht cementiren; sein Schlackengehalt verursacht beim Brennen Blasen und Undichtheiten; die üblichen leichten Hämmer pressen die Schlacke nicht aus, wozu schwere oder starke hydraulische Pressen erforderlich sind. Ein solches Frischeisen lässt sich ohne Blasenbildung cementiren und übertrifft Flusseisen ganz bedeutend, da es frei von Unarten ist. Es ist unmöglich, Flusseisen nur mit Spuren von Silicium und Mangan darzustellen, das frei von Roth- und Kaltbruch wäre. Aus Frischeisen

kann ein Cementstahl frei von beiden BruCharten dargestellt werden, der nicht mehr Verunreinigungen wie das Frischeisen selbst enthält. Für cementirte, nicht umgeschmolzene Sachen wird schwedisches Frischeisen eine grosse Rolle spielen, besonders als Werkzeugstahl. Zu Schneidwerkzeugen ist dieses Material besser als bester englischer Gussstahl. Die Drehprobe an coquillharten Roheisenwalzen bestand Lancashirecementstahl gut, schnitt besser und wurde weniger stumpf als englischer Tiegelgussstahl. Bei hartem Ansatz sprang dieser ab, während jener tadellos schnitt. Ebenso passt dieser Stahl zu Eisenbohrern, Fräsern, Hobeleisen, sogar zu Rasiermessern; er verträgt eine höhere Härtungstemperatur und nimmt stärkere und schönere Politur an als Tiegelstahl. Gutes cementirtes Flusseisen mit wenig Kohlenstoff kann auch vortheilhaft als Werkzeugstahl benutzt werden, obgleich es qualitativ mit Frischstahl nicht vergleichbar ist. Cementirtes Frischeisen und gutes Flusseisen mit wenig Kohlenstoff kann vortheilhaft angewendet werden: zu gewalztem und gezogenem und zu kalt gewalztem Draht, zu Zugscheiben, Werkzeugstahl, zu verschiedenen Fahrradtheilen, wie Kettensplinten (etwa 8 cm starke Stücke werden cementirt, gewalzt und gezogen; nach dem Zapfenabdrehen härtet man die Splinte; die Mittenfläche wird hart, die Zapfen sind weich und lassen sich stauchen). Das Material nach den Analysen I und II eignet sich ausgezeichnet zum Cementiren, IV weniger und III gar nicht. (Oesterr. Bergh. 1901, 504.)

Die verschiedenen Stahlsorten haben nach E. Slatas (Echo Mines; Oesterr. Bergh. 1901, 162) folgende proc. Zusammensetzung:

Stahlsorte	Gehalte in Procenten an		
	C	Mn	Si
Weich	0,150	0,625	0,025
"	0,200	0,600	0,050
"	0,250	0,575	0,075
"	0,300	0,550	0,100
"	0,350	0,525	0,125
Mittel	0,400	0,500	0,150
"	0,450	0,475	0,175
"	0,500	0,450	0,200
"	0,550	0,425	0,225
"	0,600	0,400	0,250
"	0,650	0,375	0,275
Hart	0,700	0,350	0,300
"	0,750	0,325	0,325
"	0,800	0,300	0,350
"	0,850	0,275	0,375
"	0,900	0,250	0,400
"	0,950	0,225	0,425
"	1,000	0,200	0.450

Jeder Zunahme des Kohlenstoffes um 0,050 Proc. entspricht eine Verminderung des Mangans um 0,025 Proc. und eine Zunahme des Siliciums um 0,025 Proc. und dass keines dieser 3 Elemente quantitativ geändert werden darf, ohne dass die anderen ihre Gehalte in dem einen oder

anderen Sinn modificiren. Handelt es sich um die Darstellung eines harten oder weichen Stahles, so hat man nach obiger Zusammenstellung die 3 erforderlichen Bestandtheile in der entsprechenden Menge zuzusetzen, um das beabsichtigte Product zu erlangen. In der Praxis wird das Gemenge in einer Pfanne oder einem Flammofen geschmolzen, bis das Bad die erforderliche Flüssigkeit erlangt. Erscheint der Gehalt an Kohlenstoff kleiner oder grösser wie oben angegeben, um die bestimmte Qualität zu erlangen, so vergrössert oder verkleinert man den Kohlenstoff des Bades, bis der nöthige Gehalt zu Stande kommt. Zum Kohlen des Bades hat man demselben nur kohlenstoffreiches Eisen zuzusetzen und dann die entsprechenden Mengen von Mangan und Silicium, nachdem sie zuvor auf Kirschroth erhitzt worden.

Nickelstahl. Nach A. W. Zdanowicz (Stahleisen 1901, 753) wird das Nickel in der Regel gleichzeitig mit dem Einsatz angesetzt. Bei Stahl mit geringerem Nikelgehalt (unter 2 Proc.) wird das Reinnickel erst nach der Rückkohlung zugesetzt. Der Schlacke halber wurden die Nickelwürfel in mehreren Blechbehältern untergebracht und diese kurze Zeit mit einer Stange im Bade untergetaucht. Nunmehr erfolgte nach kräftigem Durchrühren der Zusatz von Ferromangan und hierauf nach kürzerer oder längerer Pause der Ferrosilicium-Zusatz. Die erzielten Resultate waren zufriedenstellend, das geschmiedete Material sehnig. Der Gehalt an Mangan und Silicium darf im Nickelstahl nicht zu hoch sein, da sonst die Zähigkeit ungünstig beeinflusst wird. Ein entsprechender Nickelgehalt scheint das Saigern bedeutend hintanzuhalten, wie aus den in der Tabelle von Browne und Porter zusammengestellten Untersuchungs-Ergebnissen hervorgeht. Untersucht wurde ein in den Stahlwerken der „Bethlehem Steel Co.“ hergestellter Nickelstahl-Block von 1683 mm Durchmesser und 3683 mm Länge. Der Block wurde oben und unten (nachdem vorher 127 mm beziehungsweise 457 mm abgetrennt waren, so dass der Block eine Länge von 3010 mm aufwies) angebohrt, wie in der Tabelle angegeben.

Abstand in mm von aussen nach innen	Unten						Oben					
	C	Mn	P	S	Si	Ni	C	Mn	P	S	Si	Ni
50	0,31	0,80	0,028	0,036			0,30	0,72	0,026	0,03		
100	0,29	0,79	0,029	0,035	0,163	3,07	0,30	0,72	0,028	0,032	0,172	3,07
300	0,29	0,74	0,028	0,032			0,29	0,72	0,027	0,03		
500	0,27	0,74	0,029	0,035			0,31	0,75	0,035	0,038		
725	0,27	0,72	0,027	0,034	0,162	3,068	0,36	0,76	0,046	0,061	0,170	3,277

Man hat beobachtet, dass während des Erstarrens die äussere Schicht des Blockes die Neigung besitzt, sich von der mittleren Partie loszutrennen, wobei sich ein ringförmiger Raum bildet. Um diesem Uebelstand abzuhelfen und dem Stahl eine befriedigende physische Gleichförmigkeit zu geben, wird in den Stahlwerken der Bethlehem Steel Co.

die auf einem Wagen befindliche Coquille zu einer hydraulischen Presse gefahren und auf den noch weichen Stahl ein Druck von 7000 t ausgeübt. — Beim Erhitzen des Blockes muss die Wärme gleichmässig langsam die Masse durchdringen. Die Erstarrung hat Contraction zur Folge. Gibt man nun einen kalten Block in einen zu warmen Ofen, so wird eine unmittelbare Ausdehnung der äusseren Schicht verursacht, und diese ist bestrebt, sich von der inneren abzuheben. — Die Krystallisation des Stahls nimmt ihren Anfang mit Beginn der Erstarrung, und je langsamer der Stahl erkaltet, desto grösser sind die Krystalle. Bei dem Recalescenzpunkt scheint die Krystallisation von selbst stehen zu bleiben, und wenn man den Block nach dem Erkalten wieder bei einer Temperatur erwärmt, die unter dem Recalescenzpunkt liegt, so wird dadurch die Krystallisation nicht angegriffen; erwärmt man dagegen den Block bei einer Temperatur, die höher liegt als der Recalescenzpunkt, so wird man nach dem Erkalten bedeutend kleinere Krystalle vorfinden. Durch das Ueberhitzen werden die vorhandenen Krystalle zerstört und amorphe Structur verursacht. Die Krystallisation nimmt ihren Anfang mit dem Beginn der Erkaltung und hält bis zum vollständigen Erkalten des Blockes an. Da jedoch die Abkühlungs-Periode vom Recalescenzpunkte an nur noch sehr kurz ist, ist auch die dieser Zeit entsprechende Krystallisation unbedeutend. Souther hat gefunden, dass der Recalescenzpunkt des gewöhnlichen Stahls mit 0,25 Proc. Kohlenstoff bei etwa 870°, mit 0,50 Proc. Kohlenstoff bei 732°, und des Stahls mit 0,25 Proc. Kohlenstoff und 5 Proc. Nickel bei 568° liegt. Die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um 0,25 Proc. erniedrigt den Recalescenzpunkt um 138°, während ein Nickelgehalt von 5 Proc. denselben um 302° herabsetzt. Es ist anzunehmen, dass die Recalescenz durch die chemische Verbindung eines Theiles des Kohlenstoffgehaltes mit dem Eisen hervorgerufen wird, und die freiwerdende Wärme das Resultat dieser Verbindung ist. Nach den Osmond'schen Versuchen scheint die Recalescenzdauer annähernd proportional zum Nickelgehalt zu sein. Dieses scheint zu beweisen, dass sich das Nickel in der kritischen Temperatur mit dem Eisen oder mit dem Kohlenstoff, vielleicht auch mit beiden zu bestimmten chemischen Verbindungen vereint. Es ist darauf hingewiesen, dass Nickel, sich mit dem Eisen verbindend, Krystalle von silberähnlichem Aussehen bildet, und diese Verbindung der Formel Fe_8Ni_9 entspricht; Guillaume fand: Fe_2Ni und Fe_3Ni. Demnach bildet Nickel mit dem Eisen bestimmte krystallinische Verbindungen; die Temperatur, bei welcher diese Verbindungen stattfinden, ist bedeutend niedriger als jene, bei welcher sich im gewöhnlichen Stahl das Eisen mit dem Kohlenstoff vereint. Da Nickel den Recalescenzpunkt erniedrigt, hat man beim Erhitzen oder Ausglühen des Stahles im Glühofen eine solche Temperatur zu halten, die etwas unter dem Recalescenzpunkt der betreffenden Stahlsorten liegt. — Es ist überaus wichtig, den Nickelstahl bei der entsprechenden Temperatur zu schmieden. Selbst durch anscheinend geringe Nachlässigkeiten kann man recht un-

günstige Resultate erhalten. Dass der bereits längere Zeit bekannte Nickelstahl erst seit wenigen Jahren zur allgemeinen Verwendung gelangte, ist zum grossen Theil der Unkenntniss der Behandlung zuzuschreiben, und dem Umstande, dass diejenigen Werke, die sich durch kostspielige und langwierige Versuche die nothwendigen Daten endlich zu verschaffen wussten, das grösste Geheimniss daraus machten.

Nickelstahl wird nach H. F. Porter (Eng. Min.; Oesterr. Bergh. 1901, 502) allgemein im Flammofen hergestellt und hat die Zusammensetzung des gewöhnlichen Herdstahls von ungefähr 0,25 Kohlenstoff mit 3 bis 5 Proc. Nickel. Das Nickel wird dem Stahle entweder in metallischem Zustande oder als Nickeloxyd hinzugefügt. Da diese Zusätze bei einer etwas höheren Temperatur schmelzen, als jene ist, bei welcher der Stahl schmilzt, müssen sie während des Schmelzprocesses in den Ofen eingetragen und nicht in die Gusspfanne nach dem Ausgiessen beigemengt werden, wie es bei dem Spiegeleisen und dem Aluminium zu geschehen pflegt. Das Nickeloxyd enthält gewöhnlich 77 Proc. Nickel; bei der Verarbeitung der Charge treten ansehnliche Verluste ein und 7 bis 8 Proc. Nickel gehen in die Schlacke. — Nickelstahl hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als Kohlenstoffstahl von dem gleichen Kohlenstoffgehalte; dies bewirkt, dass bei der gewöhnlichen Schmelztemperatur des Stahls das Nickel die Wirkung ausübt, den Stahl sehr flüssig zu gestalten. Während der Abkühlung sucht das Nickel Absonderungen und Ausscheidungen zu vermindern, daher sich ein Nickelstahlingot homogener erweist, als ein gewöhnlicher Stahlingot, da eine geringere Neigung zur Bildung von Gussblasen vorhanden ist. Bei Anwendung der Pressung während des Gusses wird dieser Mangel, ausgenommen in sehr grossen Ingots, ganz beseitigt, und aus solchen Ingots dargestellte Schmiedestücke sind absolut vollkommen und homogen. — Nickelstahl ist bei der Bearbeitung für Temperaturwechsel sehr empfindlich, daher das Ausschmieden oder Walzen desselben mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden muss, um zu verhindern, dass die einzelnen Theile des Metallkörpers verschieden erwärmt seien. Diese Sorgfalt bei der Verarbeitung vertheuert das Endproduct um einen grösseren Betrag, als der Werth des in der Composition enthaltenen Nickels ausmacht. — Der Recalescenzpunkt eines Stahls mit 0,25 Proc. Kohlenstoff liegt bei 871° und mit 0,50 Kohlenstoff bei 746°, während jener des Nickelstahls mit 0,25 Kohlenstoff und 5 Proc. Nickel ungefähr bei 580° ermittelt worden ist. — Dieses erklärt die grosse Empfindlichkeit des Nickelstahls gegenüber der Wärme bei dessen Bearbeitung. Das Glühen vermindert in einem geringen Grade die Zugfestigkeit und die Elasticitätsgrenze des Nickelstahls, während das Tempern im Oelbade diese Eigenschaften über den Punkt erhebt, von dem sie durch das Glühen herabgedrückt wurde. — Das Nickel hat keine härtende Wirkung auf den Stahl, daher Schmiedestücke aus Nickelstahl, selbst wenn sie in Oel getempert und geglüht wurden, den Schneidwerkzeugen keinen grösseren Widerstand entgegensetzen; sie sind jedoch ausserordentlich zähe, so dass mehr Kraft bei der

Bearbeitung des Nickelstahls von einem gewissen Kohlenstoffgehalte erforderlich ist, als bei gewöhnlichem Stahl mit dem gleichen Kohlenstoffgehalte. — Die üblichen Schmiedestücke aus Nickelstahl halten 3 bis 3,5 Proc. Nickel und 0,25 Kohlenstoff. Dieser Stahl liefert Producte von der gleichen Zugfestigkeit und Elasticitätsgrenze wie ein gewöhnlicher Stahl mit 0,50 Kohlenstoff, er weist eine um 20 bis 30 Proc. grössere Elongation auf, als einfacher Stahl von derselben Zugfestigkeit, und beweist eine um 40 Proc. grössere Festigkeit als gewöhnlicher Stahl von dem gleichen Kohlenstoffgehalte.

Magnetische Eigenschaften von gehärtetem Stahl wurden ausführlich untersucht (Stahleisen 1901, 159); hier sei nur die chemische Zusammensetzung einiger Stahlsorten angegeben:

Herkunft des Stahls	Bezeichnung		Kohlenstoff	Silicium	Mangan
Stahl von Boehler (Steiermark)	weich	—	0,699	0,316	0,47
	halbhart	—	0,959	0,274	0,41
	extra hart	—	0,994	0,278	0,18
	„ halbh.	—	1,166	0,443	0,32
Manganstahl aus Fourchambault	A	—	0,464	0,161	0,69
	B	—	1,183	0,882	1,83
	C	—	1,941	0,984	2,20
Siliciumstahl aus Châtillon u. Commentry	I	—	0,91	0,11	0,44
	II	—	0,91	0,64	0,54
	III	—	0,72	1,28	0,70
Chromstahl aus Assailly		Chrom			
	C_1	2,486	0,501	0,273	0,23
	C_2	2,831	0,819	0,274	0,21
	C_3	3,445	1,069	0,363	0,21
Nickelstahl aus Fourchambault		Nickel			
	Ni_1	3,616	0,567	0,176	0,34
	Ni_2	3,029	0,702	0,186	0,34
	Ni_3	3,732	1,214	0,280	0,32
Borstahl aus Châtillon und Commentry		Bor			
	a	0,5	1,05	0,16	0,29
	b	0,8	0,97	0,09	0,26
Kupferstahl aus Châtillon u. Commentry		Kupfer			
	—	3,95	0,87	0,03	0,28
Molybdänstahl aus Châtillon u. Commentry		Molybdän			
	A	3,48	0,51	0,08	0,34
	B	3,36	1,25	0,03	0,21
		4,05	1,24	0,03	0,22
	C	3,91	1,72	0,04	0,33
Stahl aus Allevard		Wolfram			
	1	5,52	0,591	0,018	0,32
	2	4,92	0,617	0,027	0,27

Herkunft des Stahls	Bezeichnung		Kohlenstoff	Silicium	Mangan
Wolframstahl aus Assailly	V_1	2,917	0,551	0,201	0,42
	V_2	2,717	0,760	0,298	0,44
	V_3	2,696	1,107	0,322	0,38
Specialstahl sehr hart von Boehler	—	2,870	1,101	0,163	0,27
Wolframstahl aus Châtillon u. Commentry	a	3,17	0,77	0,03	0,21
	b	2,70	1,02	0,04	0,22
	c	3,52	1,53	0,04	0,31
Stahl aus Allevard	—	5,84	0,59	0,09	0,58
Stahl Boehler Boreas	—	7,75	1,96	0,34	1,98

Härtebestimmung von Stahlsorten. Nach J. A. Brinell (Baumaterialienkunde 1900, Heft 19 bis 23) wird eine gehärtete Stahlkugel durch Druck in den Gegenstand, der geprüft werden soll, eingetrieben, alsdann der Durchmesser des Eindruckes bestimmt und die Fläche der gebildeten sphärischen Vertiefung, in Quadratmillimeter ausgedrückt, berechnet und in den angewendeten Druck in Kilogramm dividirt. Den Quotienten, welcher dabei erhalten wird, nennt Brinell „Härtezahl"; dieselbe gibt an, wieviel Kilogramm von dem auf die Kugel wirkenden Druck jedes Quadratmillimeter des geprüften Materials zu tragen vermag. Die Kugeln sind von der Deutschen Gussstahlkugelfabrik in Schweinfurt hergestellt und haben sich als ganz vorzüglich erwiesen, weil nur sehr wenige derselben bei der Prüfung von gehärtetem Werkzeugstahl von höchstem Kohlenstoffgehalt und ganz weissem Roheisen mit 5 Proc. Mangan zerdrückt oder plattgedrückt wurden. Die Analyse der verwendeten Stahlsorten ergab:

Nummer der Stahlsorte	C	Si	Mn	S	P
1	0,10	0,007	0,10	0,020	0,026
2	0,20	0,018	0,40	0,015	0,027
3	0,25	0,30	0,41	0,012	0,028
4	0,35	0,26	0,49	0,015	0,027
5	0,45	0,27	0,45	0,018	0,028
6	0,65	0,27	0,49	0,011	0,028
6a	0,66	0,33	0,18	0,010	0,028
7	0,70	0,32	0,22	0,010	0,029
8	0,78	0,37	0,20	0,011	0,028
9	0,92	0,28	0,25	0,012	0,026
12	1,25	0,60	0,20	0,010	0,027

Die Versuche ergaben z. B. folgende Härtezahl für verschiedene Kugeldurchmesser:

Probe Nr.	5 mm-Kugel 1,5 t-Druck			7,5 mm-Kugel 2 t-Druck			15 mm-Kugel 3 t-Druck		
	Durchm.	Fläche	Härte	Durchm.	Fläche	Härte	Durchm.	Fläche	Härte
12	2,35	4,6072	326	2,85	6,6280	317	3,65	10,6217	283
5	2,90	7,2807	206	3,45	9,9000	201	4,40	15,5509	194
1	3,90	14,6964	102	4,75	19,9782	100	6,20	31,6014	95

Härtezahl mit 10 mm-Kugeln für verschiedene Belastung:

Probe Nr.	0,5 t		1 t		2 t		3 t	
	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte
1	2,45	105	3,45	104	4,80	104	5,80	103
2	2,25	124	3,20	121	4,45	122	5,40	121
3	2,05	150	2,90	148	4,00	152	4,85	153
4	1,95	166	2,75	166	3,80	170	4,60	170
5	1,80	194	2,50	200	3,50	202	4,25	202
6	1,65	229	2,25	248	3,25	234	3,95	235
8	1,55	264	2,15	273	3,00	280	3,60	286
12	1,50	277	2,10	286	2,80	318	3,35	332

Diese Kugelprobe dient u. A. zur Controle der Schmiedeprobe. Nach der auf dem Fagerstawerk üblichen Sortirung entsprechen einem Kohlenstoffgehalt von 0,1 bis 0,8 Proc. die nachstehend angegebenen Härtezahlen:

0,1 Proc. Kohlenstoff	Härte	97
0,2 „ „	„	107
0,3 „ „	„	145
0,4 „ „	„	156
0,5 „ „	„	185
0,6 „ „	„	215
0,7 „ „	„	232

Wenn eine der drei Proben: Schmiedeprobe, Kohlenstoffbestimmung oder Kugelprobe sich merklich von den beiden übrigen unterscheidet, so werden alle drei wiederholt. Bei der Kugelprobe ist, wie bei der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung, viel daran gelegen, dass alle Probestücke bei möglichst gleicher Temperatur ausgeglüht und darnach auf gleiche Weise abgekühlt werden. — Folgende Tabelle lässt die Wirkung des Glühens bei schwacher Rothglut mit darauf folgender langsamer Abkühlung im Kohlengestübbe erkennen:

Probe Nr.	Im Zustand, wie sie das Walzwerk liefert		Bei schwacher Rothglut geglüht, in Kohlengestübbe abgekühlt		Bis Weissglut erhitzt, in Kohlengestübbe abgekühlt	
	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte
1	5,650	109	5,950	97	6,050	94
2	5,300	126	5,525	115	5,650	109
3	4,725	161	5,000	143	5,175	132
4	4,575	172	4,800	156	5,075	138
5	4,225	204	4,825	194	4,875	151
6a	4,000	228	4,250	202	4,750	159
6	3,800	255	3,950	235	4,500	170
8	3,675	273	3,975	231	4,525	176
9	3,575	289	3,775	258	4,375	189
12	3,500	302	3,750	262	4,150	212

Das Glühen oder Erhitzen auf 500 bis 600° macht das Eisen weich, es verringert die Festigkeit und vergrössert die Dehnung. Ein Erhitzen bis zum Blauanlaufen (320 bis 400°) wirkt dagegen, wie hervorgeht, in entgegengesetzter Richtung:

Stahl	Geprobt in kaltem Zustand, wie der Stahl vom Walzwerk kommt		Geprüft während des Blauanlaufens	
	Durchmesser	Härte	Durchmesser	Härte
1	5,95	97	5,40	121
5	4,25	202	4,15	212

Da die Kugelprobe viel schneller ausführbar ist, als eine Streckprobe, so eignet sie sich namentlich zu Untersuchungen dieser Art, weil hier besondere Maassregeln, die Temperaturen während der Probe gleich zu erhalten, überflüssig werden. — Folgende Tabelle zeigt, wie das Mangan in einem Stahl von ungefähr 0,65 Proc. Kohlenstoffgehalt die Härte und in Folge dessen auch die Zugfestigkeit, Dehnung und Streckgrenze verändert:

Stahl	Analyse					Härte ungehärtet	Härte gehärtet
	C	Si	Mn	S	P		
6	0,65	0,27	0,49	0,011	0,028	255	460
6a	0,66	0,33	0,18	0,010	0,028	228	327

Die Härtbarkeit des Stahles beruht vorzugsweise auf seinem Kohlenstoffgehalt, zum grossen Theile aber auch auf dem Gehalt an Mangan und anderen, weniger häufig vorkommenden Körpern. Die Wirkung des Härtens wird bedingt durch den Wärmegrad, bis zu welchem

Härtbarkeit des Stahles.

Nr. der Probe	Härtezahl geglüht und in Kohlen-gestübbe abgekühlt	Härtezahl in Wasser gehärtet	Härtbarkeit (Härtungscapacität)
1	97	149	52
2	115	196	81
3	143	311	168
4	156	402	246
5	194	555	361
6	235	652	417
6a	202	578	376
8	231	652	421
9	258	627	369
12	262	627	365

der Stahl erhitzt wird, sowie durch Temperatur, Wärmeleitungsvermögen und specifische Wärme der Härtungsflüssigkeit. Die Härtbarkeit oder Härtungscapacität kann ausgedrückt werden durch die Zunahme an Härte, welche der Stahl durch das Härten erlangt. Wenn z. B. die Härtezahl vor dem Härten 235 und nach dem Härten 652 war, so ist die Härtecapacität des Stahles 652 — 235 = 417. Bei allen innerhalb dieser Gruppe erwähnten Versuchen wurde die Härtungswärme so niedrig wie möglich gehalten, damit bei jeder Stahlsorte vollständige Härtung zu Stande kam; die Temperatur der Härteflüssigkeit betrug 20°. Obige Tabelle gibt die Resultate einiger die Bestimmung der Härtbarkeit betreffenden Versuche an. Dass Stahl Nr. 6 eine grössere Härtungscapacität besitzt als Stahl Nr. 2, beruht auf dem höheren Mangangehalt des ersteren. Dagegen ist es schwerer zu verstehen, warum Stahl Nr. 9 und 12 geringere Härtungscapacität hat als Nr. 8, indessen zeigte sich bei mehreren wiederholten Härtungen, dass dies der Fall war. — Die richtige Härtungswärme ist nach unten und nach oben hin ziemlich scharf begrenzt; nach unten zu, weil der Stahl bei zu niedrigem Wärmegrad nicht die volle Härtung annimmt, und ein Theil des Kohlenstoffes als Cement- oder Carbidkohle übrig bleibt; nach oben zu, weil bei zu hohem Wärmegrad der Stahl allerdings hart wird, aber einen mehr oder minder krystallinischen Bruch annimmt, welcher ihn spröde macht. Folgende Tabelle zeigt die Resultate von zu hoher, zu niedriger und angemessener Härtungswärme:

Stahl Nr.	Härtungswärme 690°		Härtungswärme 750°		Härtungswärme 1000°	
	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte	Durchm.	Härte
1	5,15	134	4,70	163	5,10	137
6	3,95	235	2,85	460	3,95	430
6a	4,05	223	3,10	387	3,10	387
7	3,90	241	2,25	744	2,25	744

Die gewöhnlichste und für die meisten Zwecke geeignetste Härteflüssigkeit ist gewöhnliches See- oder Flusswasser, welches jedoch an verschiedenen Stellen mehr oder minder anwendbar für diesen Zweck ist. Eine alte Angabe ist die, dass das Härtungswasser, welches schon eine längere Zeit für diesen Zweck gebraucht worden ist, besser ist als neu eingefülltes. Nächst dem Wasser sind Talg, Pferdefett und Fischthran diejenigen Härteflüssigkeiten, die am meisten zur Anwendung kommen. Um die härtende Wirkung auf Stahl von verschiedenem Kohlenstoffgehalt zu ermitteln, wurden drei Härtungsreihen mit Stahl Nr. 1, 5 und 12 ausgeführt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Stahl Nr. 5 die grösste Steigerung in der Härte beim Abkühlen in der am kräftigsten härtenden Flüssigkeit erhielt, was auf dem hohen Mangangehalt des Stahles beruht. Im Allgemeinen hat dagegen der Stahl Nr. 12, besonders bei der Abkühlung in der am wenigsten härtenden Flüssigkeit, die grösste Steigerung in der Härte erhalten, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht. — Die Härtungsflüssigkeit, welche einer gewissen Stahlsorte gute Härte verleiht, wird beim Härten einer anderen Stahlsorte in ihrer Wirkung oft von einer anderen übertroffen. Daraus folgt, dass wenn, wie dies in der Tabelle geschehen ist, die Härtungsflüssigkeiten in jeder Serie nach ihrem Härtungsvermögen geordnet werden, die Reihenfolge in den verschiedenen Serien verschieden wird.

Härtungsvermögen der verschiedenen Härtungsflüssigkeiten. Proben von Stahl Nr. 1. Härtungswärme 880°.

Härte nach dem Härten	Härte vor dem Härten	Härte-Zuwachs	Härteflüssigkeit
112	99	13	Blei 350° warm
118	99	19	Siedendes Wasser
121	99	22	Abgerahmte Milch, 20 bis 25° warm; Pferdefett 80° warm
124	99	25	Holztheer, 80° warm
128	99	29	Buttermilch, süsse Milch, Petroleum; 20 bis 25° warm
131	99	32	Talg, 80° warm
134	99	35	Molken, Schwefelsäure, 20 bis 25° warm
137	99	38	Seifenwasser, 20 bis 25° warm (1 Seife, 10 Wasser)
149	99	50	Gewöhnliches Wasser, 20 bis 25° warm
156	99	57	Salzwasser, 20 bis 25° warm (gesättigt)
202	99	103	Gesättigte Sodalösung, 20 bis 25° warm.

Kaltes Wasser härtet unter sonst gleichen Umständen stärker als warmes Wasser. Einige Härtungsflüssigkeiten besitzen bei höherer Temperatur ein stärkeres Härtungsvermögen als bei niedrigerem Wärmegrad. Für die fraglichen Versuche wurde ein Stahl Nr. 5 verwendet; die Härtungswärme wurde bei allen Proben dadurch möglichst gleich

Proben von Stahl Nr. 5. Härtungswärme 780°.

Härte nach dem Härten	Härte vor dem Härten	Härte-Zuwachs	Härteflüssigkeit
217	202	15	Kochendes Wasser
223	202	21	Buttermilch, 20 bis 25° warm
235	202	33	Holztheer, 80° warm
241	202	39	Geschmolzenes Blei, ungefähr 360° warm
248	202	46	Petroleum, 20 bis 25° warm
255	202	53	Pferdefett, Talg, 80° warm
293	202	91	Abgerahmte Milch, 20 bis 25° warm
302	202	100	Süsse Milch, 20 bis 25° warm
402	202	200	Schwefelsäure, 20 bis 25° warm (spec. Gew. = 1,837)
555	202	353	Molken, 20 bis 25° warm
600	202	398	Seifenwasser, 20 bis 25° warm (1 Seife, 10 Wasser)
627	202	425	Salzwasser, 20 bis 25° warm (gesättigt)
652	202	450	Sodalösung (gesättigt), gew. Wasser, 20 bis 25° warm.

Proben von Stahl Nr. 12. Härtungswärme 780°.

Härte nach dem Härten	Härte vor dem Härten	Härte-Zuwachs	Härteflüssigkeit
387	311	76	Kochendes Wasser, süsse Milch, 20 bis 25° warm
430	311	119	Theer, 80° warm; abgerahmte Milch, 20 bis 25°; Blei etwa 360° heiss
444	311	133	Petroleum, Buttermilch, 20 bis 25° warm
460	311	149	Talg, 80°, Seifenwasser, 20 bis 25° warm (1 Th. Seife, 10 Th. Wasser)
477	311	166	Pferdefett, 80° warm
495	311	184	Gewöhnliches Wasser, 20 bis 25° warm
512	311	201	Molken, Sodalösung, 20 bis 25° warm
600	311	289	Schwefelsäure, 20 bis 25° warm (spec. Gew. = 1,837)
627	311	316	Salzwasser, 20 bis 25° warm (gesättigt).

gehalten, dass die Proben während des Anwärmens auf einer drehbaren Scheibe auf eine Kante im Ofen gestellt waren. Folgende Tabelle zeigt die Resultate der Härtung. Man ersieht daraus, dass einige der Härtungsflüssigkeiten bei niedriger Temperatur ein grösseres Härtungsvermögen haben, während andere dagegen bei höherer Temperatur am stärksten härten. Die Härteflüssigkeiten, die durch die Temperatursteigerung am meisten an Härtungsvermögen verloren zu haben scheinen, sind Molken, während z. B. Buttermilch, Petroleum und Holztheer u. a. m. bei 15 bis 17° fast ebenso wie bei 58 bis 60° härten.

Einwirkung der Temperatur der Härtungsflüssigkeit auf die Härte.

Proben von Stahl Nr. 5. Härtungswärme bei beiden Serien gleich.

Härte	Härteflüssigkeit und Temperatur
683	Molken, 15 bis 27° warm
652	Gewöhnliches Wasser, 15 bis 17° warm
600	Salzwasser, 15 bis 17° warm
418	Seifenwasser, 15 bis 17° warm
293	Abgerahmte Milch, 15 bis 17° warm
269	Pferdefett, 15 bis 17° warm
248	Petroleum, 15 bis 17° warm
248	Süsse Milch, 15 bis 17° warm
241	Buttermilch, 15 bis 17° warm
652	Kältemischung, — 20° (2 Th. Chlorcalcium, 1 Th. Schnee)
444	Sodalösung, 15 bis 17° warm
311	Schwefelsäure, 15 bis 17° warm (spec. Gew. = 1,837)
255	Talg, fest, ungefähr 20° warm
217	Holztheer, 15 bis 17° warm
340	Molken, 58 bis 60° warm
352	Gewöhnliches Wasser, 58 bis 60° warm
364	Salzwasser, 58 bis 60° warm
235	Seifenwasser, 58 bis 60° warm
235	Abgerahmte Milch, 58 bis 60° warm
248	Pferdefett, 58 bis 60° warm
241	Petroleum, 58 bis 60° warm
223	Süsse Milch, 58 bis 60° warm
235	Buttermilch, 58 bis 60° warm
683	Kältemischung, + 15° (2 Th. Chlorcalcium, 1 Th. Schnee)
627	Sodalösung, 58 bis 60° warm
430	Schwefelsäure, 58 bis 60° warm (spec. Gew. = 1,837)
293	Talg, 58 bis 60° warm
223	Holztheer, 58 bis 60° warm.

Legirungen des Eisens. H. Southor (Oesterr. Bergh. 1901, 589) bespricht die Einwirkung verschiedener Stoffe auf Eisen und Stahl, auf Grund bekannter Erfahrungen. Darnach ist Aluminium während des Processes der Stahlbereitung nützlicher als im Stahle selbst. In den Giessereien wird es zur Darstellung dichter Güsse verwendet, da es sich so leicht oxydirt, dass aller Sauerstoff von ihm aufgenommen wird, was eine grössere Dichte der Güsse zur Folge hat. Hier wirkt das Aluminium nicht besser, als es das Silicium thun würde, wenn es 98 bis 99 Proc. rein zu erhalten wäre; allein, wie es heute vorliegt, ist das Silicium immer mit Kohlenstoff verbunden, so dass es, dem geschmolzenen Stahl hinzugefügt, zum Schaden des Endproductes Gas abgibt. Die Gegenwart von Aluminium im fertigen Stahle hat sich nicht als nützlich erwiesen; es erhöht seine Festigkeit nicht und vermindert seine Zähigkeit in erheblichem Maasse. — Arsen verbindet sich, in jeder Proportion zugesetzt, leicht mit dem Eisen und verhält sich diesem gegenüber vielfach wie der Schwefel. Es kommt im Stahl oftmals in sehr kleinen Mengen vor, auch in so kleinen Mengen, dass es vernachlässigt werden kann. Arsen wurde

sehr häufig in alten Kanonenkugeln nachgewiesen, wobei das Eisen sehr hart und spröde war. Eine solche Kugel enthielt 16,2 Proc. Arsen. Es setzt den Sättigungspunkt für den Kohlenstoff im Gusseisen herab und ertheilt dem Eisen einen weissen Bruch. Wenn Arsen in geschmiedetes Eisen oder Stahl eintritt, werden diese ausserordentlich rothbrüchig und auch in hohem Grade kaltbrüchig. — Chrom wird dem Eisen seit mehreren Jahren beigesetzt, wobei seine Wirkung jener des Mangans bei mässigem Procentsatze ähnlich ist. Das Chrom verbindet sich mit dem Eisen in allen Verhältnissen und hat die Neigung, den Sättigungspunkt des Kohlenstoffes zu erhöhen. Ferrochrom als Handelsartikel enthält 80 Proc. Chrom und wird zur Darstellung von Chromstahl verwendet, indem es dem Stahle in den Tiegeln beigemengt wird. Abweichend vom Mangan kann das Chrom, wenn es im Roheisen vorhanden ist, aus demselben nur bei der Stahlbereitung durch den basischen Process entfernt werden. Aus diesem Grunde enthält der aus chromhaltenden Erzen erzeugte Bessemerstahl manchmal kleine Mengen Chrom, die sich aber in dem Verhalten des Stahls während dessen Verarbeitung oder bei dessen Verwendung nicht bemerkbar machen. Im Stahle vermindert das Chrom sehr erheblich dessen Schweissbarkeit; es bildet eine hartnäckige Haut, welche das Schweissen zu verhindern scheint, so dass nur ein Zusammenhaften eintritt. Es ist nicht ausgemacht, dass das Chrom die Zugfestigkeit des Stahls oder dessen Elasticitätsgrenze erhöht; auch wird, wie sich dies in der Elongation und Querschnittsverminderung ausspricht, dessen Ductilität nicht wesentlich verbessert. — Chrom hat im Gusseisen keine technische Bedeutung. Dem Stahle wird es zugesetzt, dessen Preise es erhöht, wird aber in der Hüttenindustrie nicht in solchem Maasse verwendet, wie Nickel und Mangan. Für Panzerplatten und Panzergeschosse liefert das Chrom eine ausgezeichnete Legirung; diesen Zwecken dienender Chromstahl hält 1 bis 4 Proc. Chrom und 0,8 bis 1 Proc. Kohlenstoff. Ohne Kohlenstoff härtet das Chrom den Stahl nicht, mit demselben verbunden liefert es eine kräftige Härtung. Der adoucirte Chromstahl ist sehr schwer zu bearbeiten. Es wird seit einiger Zeit ein raffinirtes Ferrochrom mit 65 bis 70 Proc. Chrom und 0,50 bis 1 Proc. Kohlenstoff auf den Markt gebracht, das sehr leicht schmelzbar ist; diese Legirung wurde zu kugelfestem Stahl, Geschossstahl u. dgl. verwendet. Die vortheilhaften Eigenschaften des hochchromhaltigen Stahls sind vornehmlich dem darin enthaltenen geringen Procentsatz an Kohlenstoff zuzuschreiben; man beginnt den Nutzen, Stahl dieser Art darzustellen, zu erkennen, der zur Fabrikation von Pocheisen für Quarzgoldpochwerke und für alle jene Zwecke besonders geeignet ist, für welche ein ausserordentlich harter und zäher Stahl erfordert wird. Gegenwärtig wird Chromstahl allgemein als Werkzeugstahl verwendet, er muss aber beim Härten mit der grössten Sorgfalt behandelt werden. Er wurde auch mehr oder weniger bei der Construction von einbruchsicheren Behältnissen und Gewölben, sowie von Gefangenhäusern benutzt, doch besitzt er nicht die eigenthümlichen Widerstandseigenschaften der Mangan-

legirungen. Chromstahl kann nur mit grosser Schwierigkeit bearbeitet werden und ist daher von Einbrechern nicht leicht anzubohren.

Einfluss des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Stahles untersuchte A. Wahlberg (Stahleisen 1901, 460). Darnach sind beim Studium der Einwirkung des Siliciumgehaltes auf das mechanische Verhalten des Stahles, ausser den unmittelbaren Einflüssen des Siliciums selbst, Nebenumstände zu berücksichtigen, z. B. die Art und Weise, wie das Silicium in den Stahl gelangt ist, die Art des Ofenganges bei der Erzeugung des Stahles, der Gehalt des Materials an legirten Gasen u. s. w., deren Einfluss unter Umständen von höherer Grössenordnung sein kann, als der unmittelbar dem Siliciumgehalte zukommende. — Der unmittelbare Einfluss des Siliciums scheint auf eine Erhöhung der Bruchfestigkeit und Erniedrigung der Zähigkeit des Materials gerichtet zu sein. Dieser Einfluss ist bei 0,43 Proc. noch nicht so ausgesprochen, dass er über die Einflüsse von Nebenumständen das Uebergewicht erlangt; er beginnt sich erst bei 0,60 Proc. Silicium (kohlenstoffreiche Stähle vorausgesetzt) deutlich bemerkbar zu machen. Bei weiterer Steigerung des Siliciumgehaltes und nahezu gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt scheint eine proportionale Steigerung der Bruchgrenze und Abnahme der Zähigkeit nicht herbeigeführt zu werden. Die Anschauung Wahlberg's, dass beim Erstarren des Materials legirt zurückbehaltene Gase, insbesondere Wasserstoff, ein ungünstigeres Verhalten des Stahles bei der Abschreckprobe herbeiführen können, hat Manches für sich. Wenn das Silicium das Eisen befähigt, die im flüssigen Zustande gelösten Gase ganz oder theilweise auch im festen Zustande gelöst zu halten, so würde vielfach ein grösserer Siliciumgehalt mit einem höheren Gehalt an legirten Gasen zusammenfallen. Es können dann die von letzterem herrührenden Einflüsse auf Rechnung des Siliciumgehaltes gesetzt werden, wodurch die Verschiedenheit in den Ansichten über die Einwirkung des Siliciums eine Erklärung fände.

Den Einfluss von Kupfer auf Stahlschienen und Bleche untersuchte J. E. Stead und J. Evans (Stahleisen 1901, 853). Darnach übt ein Kupfergehalt zwischen 0,5 und 1,3 Proc. weder beim Stahl im kalten noch im warmen Zustande einen schädlichen Einfluss aus. Ein grosser Procentsatz (2 Proc.) macht den Stahl empfindlich gegen Ueberhitzen. Bei einem geringen Kupfergehalt steigt die Festigkeit und Elasticitätsgrenze etwas, die Wirkung ist jedoch nicht wie bei Phosphor derartig, dass der Stahl kaltbrüchig wird. Der Stahl wird mit steigendem Kupfergehalt viel mehr wie bei einem höheren Kohlenstoffgehalt spröder. — Dazu bemerkt A. Ruhfus, dass Rothbruch in der Praxis nicht bei einem bestimmten Procentsatz Kupfer eintreten muss. Maassgebend ist einmal die Art und Zusammensetzung des zur Verwendung kommenden Roheisens. Je reiner und garer ein Roheisen ist, desto mehr Kupfer kann das Eisen aufnehmen, ohne rothbrüchig zu werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt treten Rothbrüchigkeits-Erscheinungen bei einem geringeren Kupfergehalt ein; das gleiche ist der Fall bei

steigendem Schwefel- und Arsengehalt, immer unter der Voraussetzung, dass der Sauerstoff-, Schwefel- und Arsengehalt so gering sind, dass dieselben allein nicht genügen, Rothbruch hervorzurufen. Es ist ferner von Bedeutung, ob das Kupfer durch kupferhaltiges Roheisen oder Schrott oder direct als metallisches Kupfer in den Stahl gelangt. Versuche haben ergeben, dass im ersteren Falle bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung des Stahles früher Rothbruch eintritt als im letzteren. Das lässt vermuthen, dass das Kupfer nicht ausschliesslich als Kupfer, sondern zum Theil als Sauerstoff- oder Schwefelverbindung im Stahl enthalten ist, letzteres um so mehr, als das Kupfer im Eisenstein ebenfalls als Schwefelverbindung enthalten ist. — Nach R. Genzmer (a. a. O. S. 1187) darf weiches Flusseisen bei geringem Phosphor- und Schwefelgehalt nicht mehr als 0,25 Proc. Kupfer enthalten, wenn es sich für Stanzzwecke gut eignen soll. Ist der Phosphor- und Schwefelgehalt nur etwas höher als normal, so zeigt sich diese Brüchigkeit bereits bei 0,20 Proc. Kupfer. Es wirkt hierbei die vielfache Beanspruchung, das mehrmalige Ausglühen der Bleche u. s. w. mit, um ein ursprünglich völlig rothbruchfreies Material in ein zur Brüchigkeit neigendes zu verwandeln. Die Grenze, die Ruhfus mit 0,30 Proc. Kupfer für Flusseisen angibt, wenn es geschmiedet und bearbeitet wird, ist nach Genzmer's Erfahrungen eher etwas zu hoch gegriffen als zu niedrig; er würde dafür 0,25 Proc. Kupfer setzen. Mit Angaben aber, wie sie Stead und Evans machen, ist in Deutschland nichts anzufangen. — K. Strobawa (das. S. 1242) legt das Hauptgewicht auf die Gegenwart von Oxyden; je mehr es gelingt, einen Ueberschuss von Oxyden zu vermeiden, desto früher tritt ein normales Verhalten des Metalles ein. Der Einfluss der Oxyde wird sich um so mehr bemerkbar machen, je mehr Kupfer das Bad enthält. Schwefel und Phosphor, ebenso die Oxyde, lassen sich durch eine geeignete Schmelzführung ausscheiden, der Kupfergehalt jedoch nicht. Bei steigendem Kupfergehalt empfiehlt es sich, die peinlichste Sorgfalt auf die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Bade zu verwenden. Wir sind noch nicht in der Lage, in unserem Eisenhüttenlaboratorium die Oxyde eines Materials auf rasche und billige Weise zu bestimmen. Ist der Weg hierzu erst einmal gefunden, so wird es auch nicht schwer sein, genau die zulässige Grenze des Kupfergehaltes festzusetzen.

Der Einfluss des Zinngehaltes auf Eisen und Stahl wird besprochen. Nach A. Zugger (Stahleisen 1901, 400) wirkt ein Zinngehalt bis etwa 0,5 Proc. auf die Walzbarkeit, Festigkeit und Dehnung nicht besonders ungünstig ein und beeinflusst vielleicht nur die Schweissbarkeit. — Nach Th. Goldschmidt (das. S. 472) wird bei einem nur einigermaassen achtsam geleiteten Entzinnungsbetriebe ein Material mit noch bis 0,6 Proc. Zinn kaum vorkommen; ferner werden entzinnte Blechabfälle niemals allein eingeschmolzen, sondern stets als Zuschlag zu anderem Schrott in Höhe von 10 bis 20 Proc., so dass es sich in dem gewonnenen Eisen selbst bei Verwendung so mangelhaft entzinnter Blech-

abfälle schliesslich nur um einen Zinngehalt von höchstens etwa 0,1 Proc. handeln kann.

Das Schmelzen von Mangan-Eisen-Nickellegirungen bespricht H. Wedding (Verh. Gewerbfl. 1901, 417). Die Magnesittiegel lieferten Später in Coblenz und das Magnesitwerk zu Veitsch, welche anerkannter Maassen die meisten und besten Magnesitwaaren für das Eisenhüttenwesen für die ganze Erde liefern. Um sicher zu gehen, wurden einerseits ganz aus gebranntem Magnesit hergestellte, andererseits mit Magnesia gefütterte Tiegel, endlich Magnesiamasse zum Ausfüttern der Tiegel an Ort und Stelle bestellt. — Die Tiegel aus Magnesit allein bewährten sich nicht; sie waren anscheinend sehr fest und klangen beim Anschlagen, hatten auch den Versandt gut ausgehalten, aber sie zerbrachen beim Ausheben aus dem Ofen, nachdem sie weissglühend gemacht waren, auch wenn sie noch so vorsichtig angefasst wurden, ja, wenn sie auch heil aus dem Ofen kamen, so zerfielen sie beim Erkalten in Stücke. Man musste von ihrer Verwendung daher ganz absehen. Sowohl Graphit- als Scharmottetiegel mit Magnesitfutter von den Magnesitwerken in Veitsch bewährten sich ebenfalls nicht. Das Futter war schon zum Theil während der Verfrachtung zerbrochen, obwohl die Tiegel sorgfältig in Holzwolle und hölzernen Kisten verpackt waren. Bei den ganz erhalten angekommenen Tiegeln zersprang und zerbrach das Futter der Tiegel auch schon beim Anwärmen, so dass keiner der Tiegel zu einer Schmelzung benutzt werden konnte. Bei Versuchen mit leeren Tiegeln zeigte sich übrigens das Futter etwas haltbarer, wenn die Tiegelmasse aus Graphit, als wenn sie aus Scharmotte bestand. Man ersah aus diesen Beobachtungen, dass sich weder Magnesittiegel noch mit Magnesitfutter versehene Tiegel für die Versendung eignen. Es wurde daher zur Ausfütterung von Tiegeln an Ort und Stelle geschritten. Hierzu waren zweckmässige Vorschriften von den Veitscher Magnesitwerken gegeben worden. Nach einigen Vorversuchen mit selbstgefütterten Scharmotte- und Graphittiegeln wählte man lediglich letztere; denn die Ausdehnungscoëfficienten in der Wärme zwischen Thon und Magnesit sind offenbar viel verschiedener, als die zwischen Graphit und Magnesit. Die Graphittiegel wurden zuvörderst auf 140° erwärmt, dann dünn mit heissem Theer ausgestrichen und darauf noch warm mit dem Futter versehen. Dieses bestand aus:

82 Proc. Magnesitmehl (gebrannt),
9 „ Wasser,
4 „ Wasserglaslösung von syrupartiger Beschaffenheit,
5 „ gepulvertem Chlorammonium.

Der Salmiak wurde trocken mit dem Magnesitmehl, das Wasserglas dagegen mit dem Wasser gemischt. Dann wurde die erste mit der zweiten Mischung angerührt und nach guter Durchknetung sogleich zu einem starken Futter verschmiert. Das Futter wurde durch einen Mönch von hartem Holze kräftig angedrückt und geglättet. Der ausgestrichene Tiegel wurde langsam auf 30 bis 40° angewärmt und 4 bis 6 Stunden

lang auf dieser Temperatur gehalten, dann zur schwachen Rothglut erhitzt, mit einem oben und unten offenen kegelförmigen Aufsatz versehen, mit dem Metall gefüllt, in den Ofen gesetzt und mit einem Deckel bedeckt. Das Futter hielt sich dabei sehr gut von unten bis zu der Oberfläche des geschmolzenen Metalls. Von dort nach dem Rande des Tiegels zu brach es aber der Regel nach noch beim Ausgiessen mehr oder minder aus. Der untere Theil des Futters zersprang übrigens ebenfalls gewöhnlich beim Erkalten des Tiegels, so dass ein solcher Tiegel immer nur ein einziges Mal benutzt werden konnte. Das Schmelzverfahren war im Wesentlichen wie bei der früheren Herstellung von Legirungen; bei einigen Schmelzungen wurde das Nickel besonders geschmolzen, bei den Legirungen mit 0, 3 und 8 Nickel dagegen sogleich dem Eisen zugesetzt. Das Mangan wurde im ersten Falle nur dem geschmolzenen Nickel, im zweiten sowie bei den nickelfreien Legirungen der ganzen geschmolzenen Legirung zugesetzt und zwar jedesmal in ein ganz dünnes Eisenblech eingehüllt. — Die besonders geschmolzene Nickelmanganlegirung wurde dann der geschmolzenen Haupteisenmasse zugefügt. Das Nickelmangan wurde in kleinen Graphittiegeln, welche mit starkem Magnesitfutter versehen waren, für sich geschmolzen und blieb bis zum Zusatze zum Eisen vollkommen dünnflüssig, obwohl der kleine Tiegel etwa 20 Schritt weit getragen werden musste, bevor sein Inhalt in den grossen Tiegel eingegossen werden konnte. Als Beispiel wird der Verlauf zweier Güsse beschrieben: 1. Einsatz 19,9 k Eisen, 0,1 k Mangan. Beabsichtigt war ein Product mit 0 Proc. Nickel, 0 Proc. Kohlenstoff, 0,5 Proc. Mangan. Der mit Magnesit ausgefütterte, wie vorher angegeben angewärmte mit Aufsatz versehene Tiegel, wurde in den vorher stark rothglühend gemachten Ofen eingesetzt, nachdem unten auf dem auf dem Roste unmittelbar aufliegenden Käse eine dünne Schicht Holzkohle ausgebreitet war. Dann wurde der Deckel aufgelegt und der Ofen rings um den Tiegel und bis zum Rande ganz mit Koks gefüllt. Die Koksfüllung des Ofens musste während der Schmelzung einmal wiederholt werden. Nach vollendeter Schmelzung, welche 2 Stunden 42 Minuten dauerte und durch Fühlung mittels eines Eisenstabes festgestellt worden war, wurde das Mangan in nussgrossen Stücken, welche in ein dünnes Eisenblech gehüllt und mit diesem stark angewärmt waren, zugesetzt und sofort eine dünne Decke von Magnesiamasse auf die Schmelze gegeben, welche den Luftzutritt absperrte. Inzwischen war die Giessform gut angewärmt und mit trockenem Thonmehl ausgerieben, um jede Feuchtigkeit fortzunehmen. Sie wurde fast senkrecht aufgestellt; der Tiegel wurde ausgehoben und auf die Oberfläche des Metalls etwas Kochsalz gestreut, der Regel nach ungefähr 15 g, um die Schlacke zu verflüssigen. Die Schlacke liess sich dann auch leicht mit einem flachen Eisenlöffelchen aus dem Tiegel entfernen und der Guss erfolgte ohne Anstand dünnflüssig. Der Rest der Schlacke wurde mit einem Holze zurückgehalten; das Metall wurde so lange nachgegossen, als es der Lunker noch aufnahm, der Rest des Metalls in eine Schalenform entleert. — 2. Einsatz: 3,2 k Nickel,

14,308 k Eisen, 1,492 k Stahl, 1 k Mangan. Beabsichtigt war ein Product mit 16 Proc. Nickel, 0,25 Proc. Kohlenstoff, 5 Proc. Mangan. Die Schmelzung geschah in 2 Tiegeln. Nickel und Mangan wurden in einem kleinen Tiegel in einem kleineren Ofen ohne Unterwind, aber auch bei Koks geschmolzen in einem mit Magnesit gefütterten oder in einem ungefütterten Graphittiegel. Diese doppelte Schmelzung hat den Zweck, später durch die Analyse festzustellen, einen wie grossen Einfluss auf den Siliciumgehalt und ebenso auf den Kohlenstoff- und Mangangehalt die Tiegelmasse in diesem Falle hatte. Um indessen sicher zu gehen, wurden alle weiteren Schmelzungen der gleichen Art stets in gefütterten Tiegeln ausgeführt. Eisen und Stahl wurden gemischt in dem grossen Tiegel, Nickel für sich in dem kleinen Tiegel ungefähr zu gleicher Zeit eingesetzt. Am Schlusse der Schmelzung des Eisens, zu welcher Zeit das Nickel ebenfalls vollkommen flüssig war, wurde das Mangan wiederum in einer Blechhülse in das Nickelbad gebracht, die Schmelze mit ein wenig Magnesiapulver bestreut, sodann die Nickelmanganlegirung aus dem kleinen Tiegel in den grossen, der inzwischen aus dem Ofen ausgehoben war, ausgegossen, was ohne Anstand von statten ging. Im Uebrigen wurde dann in Bezug auf den Kochsalzzusatz u. s. w. ganz nach der vorher angegebenen Weise verfahren. Das Zugiessen ging stets glatt von statten, und die Beförderung des kleinen Tiegels nahm so wenig Zeit in Anspruch, dass eine nennenswerthe Abkühlung nicht eintrat.

Eisen und Wasserstoff. Nach E. Heyn (Stahleisen 1901, 913) wird die in Folge Abschreckens von in wasserstoffhaltiger Atmosphäre erhitztem Flusseisen erzeugte Sprödigkeit durch längeres Liegen der abgeschreckten Probe an der Luft bei Zimmerwärme vermindert.

Das Gefüge des Eisens bespricht Jüptner v. Jonstorff (Verh. Gewerbfl. Sitzber. 1901, 194). — Heyn widerspricht.

Kupfer.

Kupfervorkommen zu Aspeich in Südfrankreich (Berghzg. 1901, 434). — Die Kupfergewinnung zu Ashio in Japan beschreibt E. Bahlsen (Berghzg. 1901, 273).

Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese. Nach A. W. Chase (D. R. P. Nr. 120 277) werden die Kiese in der gewöhnlichen Weise geröstet oder auf Schwefel bez. Schwefelsäure verarbeitet. Die Rückstände des Röstprocesses werden zerkleinert und mit einer geringen Menge fein vertheilten kohlenhaltigen Materials vermischt und von Neuem geröstet. Hierauf erfolgt ein nochmaliger Röstprocess unter Zusatz von Kochsalz. Der Kohlenzusatz bei dem zweiten Röstprocess hat erfahrungsgemäss u. a. den grossen Vortheil, dass der Salzzusatz in dem dritten Röstprocess auf ein Minimum beschränkt ist. Man kann zur Durchführung vorliegenden Verfahrens entweder die Schwefelkiese verwenden oder aber die Abbrände derselben. Die letzteren werden in jedem Fall fein zermahlen und mit einem Procensatz Kohlenstaub, Koks

oder anderen kohlenhaltigen Materials vermischt. Vortheilhaft empfiehlt sich die Verwendung von Koksstaub, und sein Procentsatz wird auf die Reduction des Schwefels berechnet, so dass dieser so weit reducirt wird, dass der verbleibende Rest etwas grösser ist, als das in dem Erze oder dem Abbrand vorhandene Kupfer. Dieser Procentsatz schwankt natürlich mit dem Procentsatz des Schwefels des Erzes oder Abbrandes und der Gegenwart oder Nichtgegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden. Da jedoch sehr viel Schwefel in der Form von Schwefel, schwefliger Säure oder Schwefelsäure im Röstprocess ausgetrieben wird, so wird der nothwendige Kohlenzusatz in den meisten Fällen ganz bedeutend geringer sein, als wie der Schwefelgehalt; er wird in den praktischen Fällen, wenn es sich um gewöhnlichen Abbrand handelt, etwa 3 Proc. betragen. Dieses Gemisch wird nun in einem besonderen Ofen geröstet, in welchem das Gemisch eine ununterbrochene und regelmässige Umdrehung erhält, so dass immer frische Flächen der Beschickung von Neuem der erhitzten Luft oder der in Rothglut befindlichen Ofenwandung ausgesetzt werden. Die Temperatur ist etwa die einer vollen oder etwa sehr vollen Rothglut, und die Zeit, welche zum Durchgang des Erzes oder des Abbrandes benöthigt wird, richtet sich nach dem gewünschten Punkte für die Reduction des Schwefels. Da der Procentsatz der verwendeten Kohlen, die Hitze im Ofen und die Zeit des Röstens vollständig geregelt werden können, so kann auch die ganze Röstung genau in gewünschter Weise geregelt werden. — Die Rückstände des Röstprocesses befinden sich im Allgemeinen im hinreichend fein vertheilten Zustande und ohne Klumpenbildung. Im entgegengesetzten Falle wird eine nochmalige Zermahlung nothwendig sein, worauf in beiden Fällen eine Zugabe von gewöhnlichem Salz stattfindet. Die Menge des Salzes ist etwa $1^1/_2$- bis 2mal so gross, als die Menge des noch vorhandenen Schwefels; hierauf wird das Gemisch von Neuem durch den Ofen geschickt. Jetzt wird die Temperatur ungefähr in dunkler Rothglut gehalten und die Zeit, in welcher das Gut den Ofen durchläuft, wird so geregelt, dass das Kupfer vollständig in Chlorid umgewandelt wird. Der aus diesem Verfahren verbleibende Rückstand wird nun, wie in dem bekannten Henderson-Process, ausgewaschen und das Kupfer, sowie etwa vorhandenes Silber und Gold, durch die gebräuchlichen Arbeitsweisen gewonnen.

Zur Abscheidung und Trennung von Metallen zusammengesetzter Schwefelerze lässt L. M. Bullier (D. R. P. Nr. 120 969) auf dieselben in flüssigem Zustande Calciumcarbid einwirken. Man bringt z. B. in einen Schmelztiegel o. dgl. eine Mischung von 63,5 k Kupferkies und 72 k körniges, 80proc. Calciumcarbid, fügt ein Schmelzmittel hinzu und erhitzt während einer Stunde zur hellen Rothglut. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man das gebildete Metall in Formen abfliessen und erhält so einen Rohguss, der aus zwei sehr genau abgetrennten Schichten, einer unteren aus Kupfer und einer oberen aus Eisen, besteht. Thatsächlich wird aber das so behandelte Erz einerseits in carburirtes Eisen und andererseits in metallisches Kupfer zerlegt. Da sich das Kupfer

nicht mit Kohlenstoff verbindet, so kann eine leichte Trennung der in Freiheit gesetzten Metalle stattfinden, weil die Schmelzpunkte beider Stoffe und folglich die Temperaturen, bei welchen sie fest werden, sehr verschieden sind.

Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen oder Hüttenproducten. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 121324) hat man bisher die reducirende Kraft des Calciumcarbids zu der Reinigung von Metallen von Metalloxyden in der Weise benutzt, dass man entweder Calciumcarbid allein oder unter Beimengung von gebranntem Kalk dem geschmolzenen Metalle beifügte. Die Reactionen, um die es sich hierbei handelt, gehen nach verschiedenen Gleichungen vor sich, als deren einfachste Typen die beiden folgenden angesehen werden können, worin R das Metall des Metalloxyds bedeutet.

$$1.\ CaC_2 + 2RO = 2CO + Ca + 2R.$$

$$2.\ CaC_2 + 3RO = 2CO + CaO + 3R.$$

Wird noch Kalk beigemengt und die Menge Calciumcarbid entsprechend vermehrt, so bleibt die Reaction qualitativ dieselbe. Ferner ist von Warren angegeben, dass man die Chloride und die anderen Haloidverbindungen der Erdmetalle mit Calciumcarbid reduciren kann. Diese beiden Reactionen sind im Allgemeinen nicht sehr kräftig, weil nur ein Theil der Reactionsfähigkeit des Calciumcarbids in Anspruch genommen wird. Viel kräftiger wird die Reaction, wenn man zu einem Oxyd ein Chlorür oder Chlorid beifügt und das Calciumcarbid gleichzeitig auf ein Oxyd und eine Chlorverbindung wirken lässt. Es gibt ein bestimmtes Verhältniss zwischen Oxyd und Chlorverbindung, bei welchem die Reaction am günstigsten verläuft. Alsdann wirkt nicht nur die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff des Oxyds, sondern auch diejenige des Calciums zum Chlor des Chlormetalls. Reactionen dieser Art gehen zum Theil mit grosser Leichtigkeit vor sich und gestatten deren Anwendung nicht nur auf die Reinigung geschmolzener Metalle, sondern auch auf die Gewinnung von Metallen aus den Erzen und Hüttenproducten und Herstellung von Metalllegirungen aus Metallverbindungen. Um diese Reaction auf verschiedene Zwecke anwenden zu können, muss dieselbe je nach den Umständen abgeändert werden. — Zunächst kann man mittels derselben durch verschiedene Bemessung der Chlorverbindung entweder eine Legirung aus dem Metall (M) der Chlorverbindung und demjenigen (R) des Oxyds oder aber nur das erstere Metall M erhalten. — Für den ersteren Fall gilt z. B. die Formel:

$$3.\ MCl_2 + 2RO + CaC_2 = M + 2R + CaCl_2 + 2CO$$

und für den letzteren

$$4.\ 3MCl_2 + 2RO + CaC_2 = 3M + 2RCl_2 + CaCl_2 + 2CO.$$

Im ersteren Fall erhält man die Legirung M + R, im letzteren nur das Metall M, während das Metall R als Chlorverbindung in die Schlacke getrieben wird; wählt man die beiden Metalle gleich, M = R, so erhält man auch im ersteren Falle nur das Metall M. — Ferner kommt es vor, dass nicht das gewünschte Metalloxyd, wohl aber das Sulfat des be-

treffenden Metalles verwendet werden kann. Es ist ohne Weiteres klar, dass das Oxyd im Allgemeinen durch das Sulfat ersetzt werden kann, da es sich um Abgabe von Sauerstoff an die Kohle des Carbids handelt. Hierbei empfiehlt es sich, neben dem Carbid gebrannten Kalk zuzusetzen, so dass sich im Wesentlichen die Reaction nach der folgenden Formel vollzieht:

5. $MCl_2 + 2RSO_4 + 2CaO + CaC_2 = M + 2R + CaCl_2 + 2CaSO_4 + 2CO$
und die Schwefelsäure an den Kalk gebunden wird. Nebensächliche Abweichungen von dieser Formel können eintreten, z. B. durch Bildung von Oxyden und Sulfiden. Man kann auch den Umstand benutzen, dass Metallsulfate sich meist durch Kohlenpulver in der Wärme zersetzen; dann mischt man ausser dem Carbid Kohlenpulver bei oder reducirt das Sulfat in einem besonderen Verfahren. — Dass statt der Sulfate auch Carbonate angewendet werden können, mit oder ohne Zusatz einer Base, ist selbstverständlich. — Endlich muss bei der Anwendung der Reaction für die Körper M und R unterschieden werden zwischen den Metallen im gewöhnlichen Sinne und zwischen den Metallen der alkalischen Erden und Alkalien. Die Reaction ist im Allgemeinen die stärkste und braucht die geringste Erwärmung bei eigentlichen Metallen, ist schwächer bei alkalischen Erden und am schwächsten bei Alkalien. Trotzdem kann man sich der letzteren Körper in einzelnen Fällen bedienen. — Bei Alkalien geht die Reaction allerdings nur in einigen Fällen so vor sich, dass das Alkalimetall sich mit dem anderen Metall legirt; in den meisten Fällen bilden sich andere Verbindungen; bei Chloralkalien geht das Chlor an das Calcium und das Alkalimetall bildet in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft Alkali oder mit den frei werdenden Säuren und dem Luftsauerstoff Alkalisalze. — Eine Anwendung besteht in der Gewinnung von Metallen aus gerösteten Schwefelerzen oder Hüttenproducten. Man kann hierbei zwei Verfahren verfolgen, welche der Kürze wegen das trockene und das nasse genannt werden. — Das trockene Verfahren besteht darin, dass man das Schwefel enthaltende Erz oder Hüttenproduct zuerst oxydirend, dann theilweise chlorirend röstet, durch Zugabe von Carbid der Carbidreaction herbeiführt und die Metalle in flüssigem Zustande gewinnt und endlich die Metalle in geeigneter Weise von einander trennt und raffinirt. Hierbei wird bei der Carbidreaction, sei es durch die eigene Wärmeentwickelung dieser Reaction, sei es durch Zuführung von Wärme, die Temperatur auf eine solche Höhe gebracht, dass im Wesentlichen die Gangart und das bei der Carbidreaction sich bildende Chlorcalcium schmelzen und als Schlacke abgezogen werden können. Ferner lassen sich hierbei die beiden Röstungen und die Carbidreaction, auch die Raffinirung, wenn dieselbe auf hüttenmännischem Wege erfolgt, in einem einzigen fortlaufenden Verfahren vereinigen, während dessen sich das Erz nicht abkühlt. Das Erz wird alsdann aus dem Raum der oxydirenden Röstung in warmem Zustande in denjenigen der chlorirenden Röstung, z. B. durch Fortschaufelung gebracht und von da in den Raum der Carbidreaction, aus welchem Schlacke und Metalle ab-

fliessen; die letzteren unter Umständen in den Raffinirofen. Bei der Construction eines solchen Ofens kann man sich auch des Regenerativsystems bedienen. Da man es namentlich mit zwei Wärmeentwickelungen, derjenigen der oxydirenden Röstung und der Carbidreaction und ausserdem mit künstlicher Wärmeentwickelung durch Verbrennung von Brennmaterial zu thun hat, kann man durch Anwendung des Regenerativprincips die Temperaturen so regeln, dass jede der drei Operationen die richtige Temperatur erhält und nach aussen möglichst wenig Wärme abgegeben wird. — Bei dieser Anordnung kann auch für einzelne Metalle durch geeignete Temperaturwahl dafür gesorgt werden, dass während oder nach der Chlorirung ein Theil des Chlors abgetrieben und z. B. ein Chlorid zu Chlorür verwendet wird; hierdurch wird der Verbrauch an Carbid verringert. Die oxydirende Röstung braucht hierbei nicht so weit getrieben zu werden, dass zuletzt nur Oxyde vorhanden sind, sondern das geröstete Erz darf auch Sulfate enthalten, allerdings in nicht zu grosser Menge (Gleichung 5). Ergibt die Röstung zu wenig Oxyde oder zu wenig Chlorid, so wird vor der Carbidreaction im ersten Fall Kalk, im zweiten Fall Kochsalz zugefügt. — Das nasse Verfahren besteht darin, dass durch zweckmässige Leitung der Röstung möglichst wenig Oxyde und nur Sulfate und Chloride gebildet, durch Wasser ausgelaugt, zur Trockne eingedampft und der Carbidreaction unterworfen werden; vor oder während der letzteren sind dann die geeigneten Zuschläge zuzugeben, welche die Sulfate zersetzen. Von dem Krystallwasser wird derjenige Theil, welcher bei dem Eindampfen sich nicht entfernt, durch Erhitzen vor oder während der Carbidreaction abgetrieben; auch ein Theil des Chlors lässt sich auf diese Weise entfernen. Bei diesem Verfahren wird also das Metall bereits nach dem Rösten von der Gangart getrennt; dasselbe eignet sich daher namentlich für arme Erze und solche, bei welchen die Carbidreaction bedeutende Erwärmung verlangt und es daher von Vortheil ist, die Gangart vor der Carbidreaction zu entfernen. — Bei pyritischen Kupfererzen empfiehlt sich meist das trockene Verfahren; die Carbidreaction ist nämlich auch bei kupferarmen Erzen ohne Entfernung der Gangart meist noch so stark, dass von künstlicher Erwärmung abgesehen werden kann. Wenn das Erz viel Eisen enthält, so kann man das Erz zunächst nach dem gewöhnlichen Verfahren in einen Kupferstein von geringem Eisengehalt verwandeln und diesen alsdann rösten und mit Carbid behandeln. Wenn sich bei der Carbidreaction neben dem Kupfer auch Eisen bildet, so werden diese beiden Metalle, wie bekannt, in geschmolzenem Zustand durch den Unterschied der specifischen Gewichte in gewissem Grade getrennt. — Bei Blei-Zinkerzen wird eine Röstung vorausgesetzt, mittels deren Bleioxyd und Zinkoxyd gebildet, aus dem Erz ausgetrieben und aufgefangen werden. Alsdann wird die durch die Natur der Carbidreaction bestimmte Menge Kochsalz zugefügt und erwärmt, wobei sich zuerst das Blei, nachher das Zink chlorirt; dann wird Carbid zugegeben und die Carbidreaction eingeleitet, welche ein Gemisch von Blei und Zink liefert. Die

Herstellung der Einzelmetalle aus diesem Gemische ist Sache eines besonderen Verfahrens. — Wenn es zweckmässig scheint, kann man das Blei von vornherein abtrennen, indem man durch entsprechende Bemessung der Kochsalzmenge nur das Blei und von diesem nur so viel chlorirt, dass nur das Bleichlorid und das Bleioxyd mit der entsprechenden Menge Carbid die Carbidreaction ausführen und nur Blei erhalten wird. Das Zinkoxyd wird alsdann weder von der Chlorirung noch der Carbidreaction betroffen, weil beide Vorgänge sich bei Blei viel leichter vollziehen als bei Zink. — Bei Schwefel-Nickel-Eisenerzen wird eine ganz ähnliche Behandlung angewendet wie bei Kupfererzen, und zwar kann man bei diesen Erzen je nach Umständen das trockene oder das nasse Verfahren benutzen und bei dem ersteren vom gerösteten Erze oder vom Stein ausgehen. — Rohmetalle, welche durch Oxyde verunreinigt sind, lassen sich mittels dieser Reaction reinigen. Als Chlormetall wählt man eine Chlorverbindung des zu reinigenden Metalls. Das Chlormetall und das Carbid können gepulvert und in das flüssige Metall eingeführt werden. — Ein Beispiel einer Legirung, welche nach Gleichung 1 gewonnen wird, bietet die Aluminiumbronze. Gewöhnlich wird dieselbe durch Zugabe von Aluminium zu geschmolzenem Kupfer hergestellt, also aus den betreffenden Metallen; bei der hier beschriebenen Reaction aus Metallverbindungen, z. B. Thonerde und Kupferchlorür oder Aluminiumchlorid und Kupferoxyd durch Zugabe von Calciumcarbid und unter mässiger Erwärmung z. B. nach der Formel:

6. $6CuCl + 2Al_2O_3 + 3CaC_2 = 6Cu + 4Al + 3CaCl_2 + 6CO$.

In ähnlicher Weise lässt sich ferner z. B. eine Legirung von Blei und Natrium herstellen aus einem Gemenge von Bleioxyd, Kochsalz und Carbid oder von Bleichlorid, Soda und Carbid.

Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen durch Behandlung derselben mit freier Säure in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Die Illinois Reduction Comp. (D. R. P. Nr. 120 027) will jedes Rösten der Erze, gleichviel in welcher Form sie das Kupfer enthalten, entbehrlich machen, während bei bisher bekannten Verfahren der Röstprocess nur in dem Falle vermieden werden konnte, dass das Kupfer in der Form von Kupferoxyd in den Erzen enthalten war. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dass man während der Behandlung der Erze mit Schwefelsäure in Gegenwart von Braunstein in den Digerirbehälter einen Strom von heisser Luft u. U. unter Druck einführt, wodurch die Metallverbindungen, sowohl diejenigen des Silbers, als auch namentlich die des Kupfers, in Sulfate übergeführt werden. Die Umwandlung der Kupferverbindungen in Sulfate ist für die weitere Durchführung des Processes insofern vortheilhaft, als die Fällung des Kupfers durch Elektrolyse erfolgen kann, die bei Chloriden kaum anwendbar ist. Dabei werden die zur Behandlung neuer Erzmassen erforderlichen Reagentien, nämlich Braunstein und Schwefelsäure, direct wiedergewonnen. Das Verfahren stellt sich als ein Kreisprocess dar, d. h. das Oxydationsmittel und die Schwefelsäure, mit deren Hilfe die metallischen Bestandtheile des Erzes im

Digerirapparat gelöst werden, werden zum Schluss wiedergewonnen, um beim Digeriren neuer Erzmassen wiederum Verwendung zu finden.

Pyritschmelzen wird von F. Gautier empfohlen; aus den Verhandlungen folgt aber: 1. Der ursprünglich Austin'sche Process mit säulenförmiger Begichtung und ohne Zuschlag von Brennmaterial ist nirgends im praktischen Maassstabe angewandt. 2. Ein gemischter Process mit horizontaler Begichtung und mit Brennmaterialzusatz zur Extraction von Gold- und Silbererzen hat in Anwendung gestanden. 3. Diese Methode hat aber der bleiischen Schmelzung das Feld räumen müssen. 4. Der pyritische Schmelzprocess in seinem gegenwärtigen Stadium ist nur als Aushilfeprocess für brennstoffarme Gegenden geeignet. 5. Die demselben anhaftenden Hauptnachtheile sind: ein langsamer Ofengang, die Erzeugung eines kupferarmen Steins und die Tendenz der Schmelzöfen zu Versetzungen. 6. Die Frage einer erfolgreichen Durchführung des pyritischen Schmelzens ist demnach bis jetzt ungelöst geblieben. (Stahleisen 1901, 598.)

Gasabsorptionsvermögen, sowie Einfluss des Zinns, Phosphors und Antimons auf die Dichtigkeit des Kupfers bespricht W. Stahl (Berghzg. 1901, 77). Darnach wächst das Gasabsorptionsvermögen des Kupfers mit dessen Reinheit, sowie mit steigender Temperatur und nimmt mit fallender Temperatur ab. Daraus ist es erklärlich, warum ein und dasselbe Kupfer, in verschiedenen Temperaturen gegossen, verschiedene Dichtigkeiten aufweisen kann, weil nämlich das in höherer Temperatur gegossene Kupfer, namentlich bei reducirender Wirkung des Flammofens, gashaltiger, poröser und deshalb undichter, als das in niederer Temperatur gegossene ist. Während schweflige Säure schon vom sauerstoffreichen Kupfer absorbirt wird und zu ihrer Entfernung die Dichtpolperiode erforderlich macht, lässt sich nach den Ergebnissen der Bruchuntersuchungen und Dichtigkeitsbestimmungen des Kupfers über das Verhalten der sogenannten Polgase (Wasserstoff, Kohlenoxyd u. s. w.) in der Zähpolperiode Folgendes festsetzen: Noch ehe die Zähpolperiode beendigt, d. h. noch ehe der Sauerstoff des Kupfers auf den Gehalt von 0,03 bis 0,05 Proc. durch den Reductionsprocess zurückgeführt ist, macht sich eine Dichtigkeitsverminderung des Kupfers und die damit verbundene Gasabsorption bemerkbar. Diese dauert bis zur Beendigung der Periode fort, in Folge dessen das Kupfer zu dieser Zeit undichter, als zu Beginn der Periode ist. Da nun aber mit dieser Gasabsorption eine Lockerung der Kupfermassentheilchen einhergeht, mit welcher naturgemäss eine Festigkeitsverminderung des Kupfers verbunden sein muss, so erklärt es sich hieraus, warum dem Kupfer durch das gewöhnliche Raffinirverfahren ohne gewisse Mittel der thunlichst höchste Festigkeitsgrad nicht beizulegen ist. Als Mittel, durch welche die Dichtigkeit des Kupfers erhöht werden kann, und welche bereits auf verschiedenen Werken und Versuchsstätten angewandt wurden, sind bekannt Blei, Kohlensäure, Phosphor, Zinn, Arsen, Antimon u. s. w. Deren Wirkung besteht darin, dass sie nach ihrer Einführung ins feuer-

flüssige Kupferbad die aufgenommenen Gase verdrängen oder, wenn es sich um schweflige Säure handelt, diese theilweise zersetzen, die getrennt gewesenen Massentheilchen wieder vereinigen und somit das Kupfer dichter und fester machen. Selbstverständlich muss das Gasabsorptionsvermögen des Kupfers dementsprechend vermindert sein, als jene Körper a priori in diesem vorhanden sind. Die Anwendung jener Mittel richtet sich nach der Verwendungsart des Kupfers; sie müssen zum Theil ausgeschlossen bleiben, wenn es sich um Kupfer mit hoher Feuerbeständigkeit oder um solches für Herstellung von feinen Legirungen, Feinfabrikaten u. s. w. oder endlich um solches für elektrische Leitung handelt. Bezügliche Versuche bestätigten, dass Zinn, Phosphor und Antimon schon in geringen Mengen dem Kupfer dessen Dichtigkeit erhöhen.

Bildungstemperaturen von Schlacken. Von H. O. Hofman (Berghzg. 1901, 584) wurden die Temperaturmessungen ausgeführt unter Zuhilfenahme der Seger'schen Kegel. Hierzu wurden die Seger-Mischungen und das zu untersuchende Schlackenmaterial in Pyramiden von gleicher Form und Grösse gebracht, und einige dieser dreiseitigen Schlackenpyramiden von gleicher Zusammensetzung mit einer Reihe verschieden schwer schmelzbarer Seger-Kegel zusammen erhitzt. Als Bildungstemperatur der Schlacke wurde dann diejenige Temperatur angenommen, welche der zugleich mit den Schlackenkegeln niederschmelzende Seger-Kegel anzeigte. — Eine Versuchsreihe ergab z. B.:

Chemische Zusammensetzung der Schlacke in Gewichtsproc.			Silicirungsstufe	Bildungstemperatur	
SiO_2	FeO	CaO		Seger-Kegel-Nr.	Grade
18,67	54,23	27,10	0,50	3	1190
25,61	49,60	24,79	0,75	2 1/2	1180
31,47	45,68	22,85	1,00	3	1190
36,47	42,36	21,17	1,25	2 1/2	1180
40,80	39,46	19,74	1,50	1 1/2	1160
44,55	36,97	18,48	1,75	01 1/2	1140
47,86	34,77	17,37	2,00	02 1/2	1120

Das ganze Verfahren ist so ungenau [1]), dass brauchbare Ergebnisse überhaupt nicht erwartet werden konnten.

Bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers finden sich nach einem Vortrage von Wohlwill auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte im Anodenschlamm neben den unlöslichen Bestandtheilen des Rohkupfers stets beträchtliche Mengen Kupfer in metallischem Zustand. Ebenso ist bei der Scheidung von

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg), Bd. 1 S. 606.

goldhaltigem Silber dem Gold im Anodenschlamm sehr viel Silber beigemengt. Die nächstliegende Erklärung, dass durch die unlöslichen Theile der Anode die löslichen zum Theil eingeschlossen würden, ist nicht haltbar, da ein Zerfall der Anode auch bei chemisch reinem Gold oder Silber stattfindet. Thatsächlich bedeckt sich die Anode bei Stromschluss sofort mit einer staubartigen Metallschicht von geringerer Löslichkeit. Diese Staubschicht bewirkt, dass das Metall ungleich angegriffen, rauh wird und dass schliesslich Metalltheilchen abfallen. Diese Staubschicht entsteht beim Gold nachweislich durch Rückzersetzung des neben Goldchlorid gebildeten Chlorürs. Es spricht Alles dafür, dass ebenso neben Cuprisulfat stets etwas Cuprosulfat entsteht, das sich sofort zu Kupfer und Cuprisulfat zersetzt. Die Ursache der geringeren Löslichkeit der Staubschicht erklärt sich durch den losen Zusammenhang der Schicht mit der Unterlage. Darnach ist zu erwarten, dass bei Anodenlösungsvorgängen, bei denen sich keine Metallhaut bildet, auch kein Zerfall der Anode eintritt. Dies ist in der That der Fall. Bei der Lösung von Anoden aus Kupfer, Silber, Gold in Cyankalium erhält man keine Staubbildung und entsprechend auch keinen Zerfall der Anode.

Blei und Silber.

Zum Aufschliessen von Blei und Silber haltigen Erzen werden dieselben nach S. Ganelin (D. R. P. Nr. 124 846) geröstet, um sie in Oxyde überzuführen und dann in eine nicht saure Schmelze, wie Zink-Natriumchlorid-Doppelsalz, welche die genannten Oxyde auflösen, eingebracht und umgerührt, bis die im Erz enthaltenen Oxyde des Bleies und Silbers sich in der Schmelze des Salzes aufgelöst haben. Hierbei gehen diese Oxyde wahrscheinlich in Chloride oder Oxychloride bez. basische Salze über:

1. $2PbO + ZnCl_2 = PbO, PbCl_2 + ZnO;$
2. $Ag_2O + ZnCl_2 = 2AgCl + ZnO.$

Zur Gewinnung von Bleioxyd wird nach A. G. Fell (D. R. P. Nr. 123 222) das gepulverte Erz mit gleichen Theilen gleichfalls gepulverten unreinen Bleioxyds (wie dasselbe in einer anderen Operation des Verfahrens erhalten wird) gemischt. Diese Mischung wird unter Zutritt von Sauerstoff erhitzt, um sowohl das Blei wie den Schwefel des Erzes zu oxydiren. Dieses Erhitzen führt das Blei in neutrales Bleisulfat über. Die für die Ausführung der Operation erforderliche Zeit beträgt nur etwa eine Stunde. Die Temperatur, auf welche die Masse erhitzt wird, kann zwischen 315° und 400° schwanken. Die Vermischung von Bleioxyd mit dem Erze dient dazu, die Theilchen des Sulfides mechanisch von einander zu trennen und den Zutritt des Sauerstoffes aus der Luft zu begünstigen. Hierdurch wird ein Zusammenbacken verhindert und die für die Behandlung nothwendige Zeit abgekürzt. Die Anwendung von Bleioxyd hat ferner auch eine chemische Wirkung, indem es sich zuerst mit dem Sauerstoff der Luft verbindet

und den Sauerstoff dann auf das Sulfid überträgt. Das Bleioxyd verbindet sich ausserdem mit einem Theil der erzeugten Schwefelsäure, wodurch als Product der Behandlung ein basisches Bleisulfat an Stelle eines neutralen Sulfates erhalten wird. Das basische Bleisulfat ist aber für die spätere Behandlung in dem Verfahren vortheilhaft. — Das erhaltene Product lässt man erkalten und mischt es dann trocken mit gepulvertem Aetznatron. Die Menge des Alkalis ist etwa seinem Verbindungsgewicht mit dem Blei des behandelten Bleisulfides gleich. Man verwendet also etwa 14,25 k fein gepulverten Aetznatrons auf 45 k Bleisulfid. Die erhaltene Mischung wird dann erhitzt. Das Aetznatron verwandelt fast die oxydirten Schwefelverbindungen in Bleioxyd und Natriumsulfat. Nach dem Erhitzen wird die Masse etwa 30 Minuten lang durchgerührt. Die Zersetzung, welche auf den Zusatz des Alkalis folgt, wird durch die Anwesenheit von Wasser gefördert oder beschleunigt. Die Zugabe des Wassers kann derartig geschehen, dass Dampf in die Masse während der Oxydation der Bleiverbindungen eingeleitet wird. Das Alkali kann auch mit Wasser oder Dampf angefeuchtet werden. Das so erhaltene Product, welches hauptsächlich Bleioxyd, vermischt mit etwas unzersetztem Erze, Gangart und dem durch die Verbindung von Schwefel und Sauerstoff mit dem Natrium gebildeten Natriumsulfat ist, wird nun in ein passendes Gefäss, z. B. einen Eisenbehälter, der mit Dampf erhitzt werden kann, gebracht und Wasser zugegeben, um das in der Masse vorhandene Natriumsalz zu lösen. Man lässt die Mischung absitzen und giesst die Lösung von dem unlöslichen Rückstande oder trennt sie in anderer Weise und lässt die Lösung dann erkalten. Wenn die Lösung concentrirt genug ist, krystallisirt das Natriumsulfat aus und bildet ein Nebenproduct des Verfahrens. Um eine Concentration der Lösung zu vermeiden und eine gewisse Stärke zu sichern, kann eine Lösung von Natriumsulfat an Stelle von reinem Wasser benutzt werden. Der in dem Gefässe verbleibende ungelöste Rückstand wird zunächst mit einer starken Lösung von Aetznatron behandelt. Für die praktische Ausführung wird die Lösung hergestellt, indem man 45 k Aetznatron in etwa 90 k Wasser löst. Die verwendete Lösung soll eine Natronmenge enthalten, welche dem drei- bis vierfachen Gewichte der in der unter Behandlung stehenden Mischung enthaltenen Bleioxyde gleich ist. Wenn die Lösung zu schwach ist, wird das Monooxyd beim Erkalten nicht niederfallen, und es wird eine Concentrirung der Lösung nothwendig werden. Die Mischung wird bis etwa zum Siedepunkt erhitzt und die Masse umgerührt. Alles Bleioxyd wird gelöst. Hierauf sperrt man den Dampf ab und lässt die ungelöste Substanz sich absetzen. Die klare Lösung, welche verschiedene Bleioxyde enthält, die nicht alle aus derselben auskrystallisirbar sind, wird nunmehr in ein Gefäss gebracht, welches metallisches Blei in einer derartigen Form enthält, dass es eine möglichst grosse Oberfläche bietet. Es wird gekörntes oder schwammiges Blei, das durch Eingiessen von geschmolzenem Blei in Wasser erhalten wird, verwendet. Man lässt die heisse Lösung der Bleioxyde in dem

Gefäss kurze Zeit mit dem metallischen Blei in Berührung und bringt die Lösung dann in ein anderes Gefäss zum Abkühlen. Beim Abkühlen wird das Bleioxyd in Form von Krystallen abgeschieden. Diese Krystalle werden in Grösse und Farbe je nach der Concentration, dem Volumen der Lösung und der Zeit, welche zum Erkalten nothwendig ist, wechseln. Nachdem die kalte und klare Natronlösung von dem krystallisirten Oxyde getrennt ist, wird das letztere bis zur Entfernung von Alkali gewaschen und getrocknet.

Die Gewinnung von reinem Blei und reinem Silber aus silberhaltigem Bleiglanz geschieht nach A. Germont (D. R. P. Nr. 120 028) durch Scheidung vermittels Einblasens von Luft in den geschmolzenen Bleiglanz in einen silberhaltigen und silberfreien Theil, indem eine Oxydation des verflüchtigten silberfreien Bleiglanzes durch Ausschluss der atmosphärischen Luft vermieden wird, so dass einerseits der silberfreie Bleiglanz für sich auf reines Blei verarbeitet, andererseits die Entsilberung auf den unverflüchtigten Theil des das gesammte Silber enthaltenden Bleiglanzes beschränkt werden kann. — Man schmilzt den silberhaltigen Bleiglanz in beliebiger Weise, beispielsweise unter Benutzung eines Kohlenfeuers, und hält die Masse in Fluss unter Einblasen von Luft, welche jedoch hier nur in die geschmolzene Masse und nicht auf die Oberfläche derselben gerichtet wird, da es sich gezeigt hat, dass in der geschmolzenen Masse selbst die Oxydation nicht vor sich geht. Der Luftstrom bewirkt nur ein Verbrennen des Schwefels zu schwefliger Säure. Dabei entsteht eine so grosse Reactionswärme, dass die Masse ohne Zufuhr äusserer Wärme allein durch die von der Verbrennung des Schwefels herrührende Wärme geschmolzen bleibt und das Schmelzen und Abrösten einer der abgerösteten Erzmenge entsprechenden neuen Quantität von Erz mit Hilfe der Reactionswärme gestattet. Die entstehende schweflige Säure reisst mechanisch eine grosse Menge von Schwefelblei mit sich fort. Um nun zu verhüten, dass dieses mitgerissene Schwefelblei sich zu Bleisulfat oxydiren kann, muss die Fortsetzung des Verfahrens in geschlossenen Tiegeln und bei Ausschluss des Zutritts der äusseren Luft erfolgen. Man muss sich daher eines Tiegels oder eines Converters bedienen, welcher den Luftabschluss gestattet und nur das Einblasen von Pressluft etwa vom Boden des Tiegels oder Converters ermöglicht. Es wird sich dann der übergehende Antheil in einer Atmosphäre von schwefliger Säure und Stickstoff befinden, welcher von der zur Verbrennung des Schwefels eingeführten Luft herrührt, so dass statt einer oxydirenden Atmosphäre hier eine reducirende geschaffen wird. Es sublimirt nun ein schwarzes Pulver von Schwefelblei über, das vollkommen frei von Silber und frei von Oxydationsproducten ist und sich direct auf Blei verarbeiten lässt. Alles Silber befindet sich in dem im Tiegel verbleibenden Theil des Bleiglanzes. — Man kann die Reaction so leiten, dass sich etwa 60 Proc. Schwefelblei verflüchtigen, während das Silber in den im Tiegel verbleibenden 40 Proc. sich ansammelt.

Röstöfen mit beweglichem Herd der Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks (D. R. P. Nr. 119 234). Das zu röstende Erz wird auf die Plattform von Wagen *a* (Fig. 113 u. 114) aufgegeben, welche im Ofenkanal dicht an einander stossen und zur Vermeidung von falschem Zug sorgfältig gegen einander abgedichtet sind. Zu diesem Zweck sind die Plattformen der Wagen auf ihrer Unterseite mit Winkeleisen *b* versehen, welche sich bei der Annäherung zweier Wagen unter die Plattform des benachbarten Wagens schieben, so dass mit Hilfe von Lehm, Sand u. dgl. eine bequeme Dichtung erzielt werden kann. Das Erz wird ausserhalb des Ofenkanals auf die Plattformen der Wagen, welche mit seitlichen Rändern versehen sind, aufgeschüttet, worauf der neue gefüllte Wagen unter entsprechender Vorrückung der Wagenreihe im Ofenkanal, die durch Zug oder Schub erfolgen kann, in den Ofen hineingeschoben wird. Die Abdichtung der Seitenränder der Wagenplattformen erfolgt durch Bleche *c*, welche in mit Sand o. dgl. gefüllte Rinnen *d* hineinragen. — Das in dem Generator *d* erzeugte Gas tritt durch den Spalt *f* in den Ofenraum ein und wird hier verbrannt. Die Feuergase streichen zwischen der Erzschicht und dem Gewölbe nach demjenigen Ende des Ofens, an welchem die frisch beladenen Wagen eintreten, wo sie durch den Schornstein *g* abgeführt werden. Die Entleerung der Wagen erfolgt durch in der Plattform derselben befindliche Oeffnungen *h*. — Zweckmässig wird der Ofenkanal über die Feuerungszone hinaus verlängert, damit die Wagen nach er-

Fig. 114.

Fig. 113.

folgter Entleerung durch die Abzugsöffnungen *h* noch im Ofenkanal verbleiben und ihre Wärme an die zur Feuerstelle ziehende Verbrennungsluft abgeben. In dem event. mit entleerten Wagen besetzten Ofenende werden Schieber *i* angeordnet, welche den Luftzutritt zu regeln gestatten. Auch am Eintrittsende kann ein Schieber *l* angeordnet werden, doch kann der Eintritt frischer Luft an dieser Stelle auch durch das bis zum Ofengewölbe aufgeschüttete Erz verhindert werden. — Die Bearbeitung des auf den Wagen befindlichen Erzes während des Röstprocesses erfolgt durch die Oeffnungen *m*, in den Seitenwänden.

Behandlung von Blei- und Zinkerzen nach dem Phönixprocess von Swinburne und Ashcroft (Min. J. 1901, 831). Die an Schwefel gebundenen Metalle des Erzes werden in Chloride verwandelt. Dies geschieht in einem als „Converter" bezeichneten Gefäss, in dem das Erz in genügend erhitztes geschmolzenes Chlorzink eingetragen wird, während am Boden Chlorgas unter Druck zutritt. Da Chlorschwefel nur bei niedriger Temperatur bestehen kann, so wird die Schmelze auf wenigstens 650° gehalten, wobei Schwefel abdestillirt und aufgefangen wird. Die geschmolzenen Chloride der Metalle dagegen bleiben vermengt mit der Gangart des Erzes zurück und werden abgestochen. Der durch eine kleine Menge von Chloriden, hauptsächlich des Eisens und Zinks, verunreinigte Schwefel wird durch Waschen mit Wasser davon befreit. Die Entsilberung des Rückstandes unter Erzeugung von silberhaltigem Blei und in die Trennung des Chloridgemenges von dem übrigen Blei geschieht entweder durch Zugabe von Zink, welches das Blei aus dem Gemenge der Chloride niederschlägt oder durch Elektrolyse. Die Trennung der bei den vorigen Arbeiten nicht angegriffenen kieselsäurehaltigen Gangart vom Chlorzink geschieht durch Absetzenlassen und Abziehen der geklärten Chlorzinkschmelze, wobei die Gangart vom Chlorzink durch Abdestilliren des Chlorzinks oder besser durch Auswaschen mit Wasser getrennt wird. Das so wieder erhaltene Chlorzink wird gereinigt, die Waschwässer werden eingedampft und das gesammte Chlorzink der Elektrolyse unterworfen. Bei der Elektrolyse wird Zink als Metall gewonnen und das gleichzeitig erzeugte Chlor zur Aufschliessung frischen Erzes bei der ersten Arbeit zurückgepumpt. Die Elektrolyse wird am besten mit geschmolzenem Chlorid ausgeführt, das durch die bei Ueberwindung des inneren Widerstandes erzeugte Stromwärme erhitzt wird. Vielleicht empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Chlornatrium oder Chlorcalcium zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit. Die Zerlegung des Chlorzinkes auf elektrischem Wege wird in einem Stahlbottich ausgeführt, der mit einer Schicht von Stourbridge-Steinen in besonderem Cement ausgefüttert ist. Als Kathode dient geschmolzenes Zink, als Anode eine auswechselbare Gusseisenplatte, die auf der Unterseite mit Cement überzogen ist und von der aus 120 Kohlenstäbe in die Chlorzinkschmelze tauchen. Die Spannung ist 3,5 Volt. Die Methode eignet sich für Broken Hill-Erz.

Die Kosten der Verhüttung von Bleierzen auf den Globe-Hüttenwerken zu Denver-Colorado bespricht M. Iles (Berghzg. 1901, 42).

Gold.

Alluvialgold in der norwegischen Finmark bespricht G. Henriksen (Tekn. Tids. 1901); 1 cbm Sand enthält 0,5 bis 2 g Gold, welche durch Waschen gewonnen werden.

Goldindustrie in der Umgebung von Brod, Siebenbürgen, beschreibt B. A. Wendeborn (Berghzg. 1901, 576); das Gold wird durch Amalgamation gewonnen.

Goldvorkommen am Hohenberg und Oelberg bei Würbenthal und Engelsberg in Oesterreich-Schlesien beschreibt J. Lowag (Oesterr. Bergh. 1901, 431).

Goldseife in Bosnien. Nach F. Katzer (Oesterr. Bergh. 1901, 277) enthält das goldführende Schwemmland des Pavlovac-Baches in 100 k 0,0376 g Gold und besteht wesentlich aus Phyllit.

Das Klondikefeld besprechen Fr. Andersson (Oesterr. Bergh. 1901, 143) und Svedmark (Berghzg. 1901, 178).

Sibirische Goldindustrie. Nach Tittler (Berghzg. 1901, 31) beträgt die Gesammtgrösse der bis jetzt bekannten sibirischen Golddistrikte etwa 4000 qkm; erst auf $^1/_4$ davon werden zur Zeit Gewinnungsarbeiten betrieben. Die einzelnen Bezirke sind zwischen dem Ural und den Küsten des Stillen Oceans wie Inseln verstreut. Die Verkehrswege sind in den gewaltigen Gebieten ausserordentlich mangelhaft. Da das russische Gesetz vorschreibt, dass alles gewonnene Gold in die Prüfungslaboratorien des Staates eingeliefert wird, und es in ganz Sibirien nur zwei (in Tomsk und Irkutsk) gibt, so müssen schon zu diesem Zwecke Transportwege von Hunderten, ja Tausenden von Kilometern zurückgelegt werden. Fast alles gewonnene Gold stammt aus angeschwemmten goldhaltigen Sanden. Berggold, verwachsen im Gestein, wird nur in geringen Mengen gewonnen und ist zur Zeit von keiner praktischen Bedeutung; eine lohnende Gewinnung dieser Vorkommen steht erst nach wesentlicher Verbesserung der Verkehrs- und wirthschaftlichen Verhältnisse des Landes in Aussicht. Es findet sich eingesprengt in Quarzadern, im Thonschiefer, Glimmerschiefer, Conglomeraten und Talkschiefer. Eine geologische Altersbestimmung ist nicht immer sicher gelungen; zweifellos ist indess, dass das Alter selten vor die Devonzeit zurückgreift. Die Ablagerungen in Form von goldhaltigen Sanden kommen meist in geringer Teufe vor. Die Mächtigkeit der Deckschichten überschreitet selten zwei Saschehn (4,266 m) und verhält sich zur Mächtigkeit der goldhaltigen Lage durchschnittlich wie 5 : 2; bis zu dieser Grenze kann Tagebau angewandt werden. Die tieferen Vorkommen, wo die Deckschichten bis 20 Saschehn erreichen, sind weniger zahlreich; hier muss die Gewinnung durch unterirdischen Abbau, der vielfach grosse

Wasserzuflüsse erleidet, erfolgen. Sehr erschwert wird die Gewinnung durch die ständig gefrorene Erdschicht in den nordöstlichen Bezirken; diese erreicht z. B. an der Lena eine Dicke von 42 m. Dabei ist sie aber weder nach der Länge und Breite, noch nach der Tiefe hin gleichmässig, fehlt an manchen Stellen plötzlich ganz und gibt daher im Laufe des Betriebes oft zu unangenehmen Zufällen Anlass. Die Verwaschung der gewonnenen goldhaltigen Sande vollzieht sich fast überall noch in primitivster Weise.

Der Goldbergbau in Surinam oder Holländisch-Guyana besteht seit etwa 40 Jahren, hat nach A. Rehwagen (Berghzg. 1901, 492) aber erst im letzten Jahrzehnt grössere Bedeutung erlangt, indem er alljährlich annähernd 900 k des Metalles ausbrachte. Die Goldfelder oder „placers" befinden sich tief im Innern des Landes, und die Reise dahin ist bei den sehr primitiven Verkehrsverhältnissen anstrengend und kostspielig. Das Gebiet, in dem sich der Goldbergbau bewegt, liegt zwischen dem Marowyne (Maroni), welcher die Grenze mit Französisch-Guyana bildet und dem Saramacca-Flusse. Der Goldbergbau bewegt sich zum grössten Theile in den Alluvionen der Flüsse und Ströme, also auf secundären Lagerstätten oder Seifen. Das Gold findet sich frei in den letzteren, in einer sandigen oder thonigen Schicht.

Madagaskar als Goldland ist nach Gallieni aussichtsvoll (Berghzg. 1901, 425). — Goldgebiete Alaskas (das. S. 383). — Gold in Westafrika (das. S. 398). — Die Mandschurei soll sehr reich an Gold sein (das. S. 447).

Rüttelvorrichtung für Amalgamatoren von W. Fischbach (D. R. P. Nr. 117 234) ist gekennzeichnet durch die Anordnung von elastischen Stäben, die in geeigneter Weise durch Reibung oder Anreissen zum Schwingen gebracht werden und diese Schwingungen auf den Amalgamator und seine Theile übertragen, zum Zwecke lebhafter Bewegung der kleinsten Pochguttheile.

Zur Reactivirung von Chlor bei der Edelmetalllaugerei gibt man nach H. Palmquist (D. R. P. Nr. 107 246) dem mit Chlor zu behandelnden Erzschlamm einen geringen Zusatz solcher Chloride, welche mit freiem Chlor Superchloride bilden, und welche andererseits wieder das Chlor verhältnissmässig leicht abgeben. Hierher gehört z. B. Manganchlorür, Bleichlorid u. dgl. Die Wirkungsweise ist derart, dass zunächst höhere Chloride gebildet werden, und dass diese dann in Wechselwirkung mit den zu chlorirenden Metallen ihr Chlor wieder abgeben, wodurch dieses wieder in den Entstehungszustand gebracht wird. Selbstverständlich kann das gleiche Verfahren auch mit anderen Halogenen durchgeführt werden, wobei dann die entsprechenden Halogenide zur Anwendung kommen.

Zur Fällung von Gold wird nach F. W. Martino und F. Stubbs (D. R. P. Nr. 121 800) Acetylen durch eine Gold enthaltende Bromid- oder Chloridlösung hindurchgeleitet oder Calciumcarbid der Flüssigkeit hinzugefügt und so nascirendes Acetylen erzeugt. In jedem

dieser beiden Fälle wird das Gold ausgeschieden. Wenn die Bromid- oder Chloridlösung freies Chlor oder freies Brom enthält, mag es angezeigt erscheinen, bevor diese Lösungen in der beschriebenen Weise behandelt werden, den Ueberschuss von Chlor oder Brom durch ein passendes Verfahren zu entfernen, mit Vortheil durch Durchleitung eines Luftstromes durch die Lösungen, um so den Verlust an Calciumcarbid oder Acetylen zu vermeiden, welches erforderlich sein würde, um diese Elemente zu neutralisiren, bevor die Ausscheidung beginnt. — Bei dem Permanganatverfahren wird die kleine Menge von Permanganat, die in der Lösung des Goldchlorids enthalten ist, augenblicklich durch das Calciumcarbid oder Acetylen zersetzt, und die Goldausscheidung geht dann schnell vor sich. — Die wahrscheinlichen chemischen Reactionen, welche bei dem vorliegenden Verfahren eintreten, sind angeblich folgende:

a) Wenn Acetylen in die Lösung eingeleitet wird, welche aus Goldchlorid besteht:

$$2AuCl_3 + 3C_2H_2 = Au_2 + 3C_2H_2Cl_2.$$

b) Wenn Acetylen in die Lösung geleitet wird, welche Goldbromid enthält:

$$4AuBr_3 + 3C_2H_2 = Au_4 + 3C_2H_2Br_4.$$

c) Wenn Calciumcarbid einer Lösung, die Goldchlorid enthält, beigegeben wird:

$$2AuCl_3 + 3CaC_2 + 3H_2O = Au_2 + 3CaO + 3C_2H_2Cl_2.$$

d) Wenn Calciumcarbid zu einer Goldbromid enthaltenden Lösung zugefügt wird:

$$4AuBr_3 + 3CaC_2 + 3H_2O = Au_4 + 3CaO + 3C_2H_2Br_4.$$

.Verfahren zur Verhüttung von Arsen-, Antimon- und Tellur-haltigen Schwefelerzen von Intractable ore treatment Comp. (D. R. P. Nr. 124 886) ist dadurch gekennzeichnet, dass das fein gepulverte und ohne Zufügung eines anderen Zuschlags nur mit Kohle vermengte Erz in einem Muffelofen auf eine solche Temperatur erhitzt wird, dass Arsen und Antimon als Sulfide, Tellur als solches verflüchtigt werden. Ein 10 Proc. Arsen enthaltender Pyrit wird fein zermahlen und dann mit 10 Proc. gepulverter Kohle gemischt. Diese Mischung wird ungefähr eine Stunde lang in einem Muffelofen einer Temperatur von 800° unterworfen. Dabei verflüchtigt sich die Gesammtmenge des Schwefelarsens als Auripigment und in der zurückbleibenden Masse sind nur noch Spuren von Arsen vorhanden. Dieselbe wird alsdann in gewöhnlicher Weise todt geröstet und dem Cyanidverfahren unterworfen, wobei man 98 Proc. des im Erz enthaltenen Goldes erhält. — Ein Antimon-haltiger Schwefelkies wird fein zermahlen und mit 10 Proc. gepulverter Kohle vermischt, die erhaltene Mischung etwa $^1/_2$ Stunde lang bei einer Temperatur von 700 bis 800° in einem Muffelofen erhitzt, worauf man die aus dem Ofen gezogene Masse noch durch in bekannter Weise wiederholtes Rösten und Waschen mit beispielsweise mit Salzsäure angesäuerten Waschwässern von Antimon befreit. Bei

nachfolgender Cyanirung ergab ein Versuch die Gesammtmenge des in dem Erz enthaltenen Goldes.

Verfahren zum Chloriren von Gold und Silber haltigen sulfidischen Mischerzen in geschlossenen, sich drehenden Behältern unter mässigem Druck mittels Chloraten von E. Hildt (D. R. P. Nr. 126 840) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorate in Verbindung mit einer angesäuerten heissen Chlormagnesiumlösung zur Verwendung kommen. — Das erforderlichenfalls zuvor concentrirte Erz wird gemahlen, durch ein Sieb von 70 bis 80 Maschen auf 1 qc gesiebt und so vollkommen wie nur möglich geröstet. Sodann bringt man es noch heiss in drehbare Behälter, welche eine geeignete Menge von angesäuerter Chlormagnesiumlösung enthalten, z. B. 0,6 bis 1 cbm auf 1 t des Erzes. Um die Temperatur auf 60 bis 65° zu bringen, fügt man heisses Erz hinzu. In gewissen Fällen, bei reicheren Erzen, wo das Verfahren länger als 2 Stunden währt, wird die Temperatur des Inneren der Gefässe durch ein äusseres heisses Bad erhalten. Schliesslich setzt man eine Menge Kaliumchlorat oder ein anderes Chlorat hinzu, welche gemäss dem Metallgehalt des Erzes wechselt, z. B. 3 k auf je 30 g Gold für Erze von mehr als 90 g auf 1 t und 10 k für Erze mit 30 g und weniger. — Wenn die Behälter luftdicht verschlossen sind, setzt man dieselben in Bewegung. Nach zweistündiger Drehung von 10 bis 12 Umdrehungen in der Minute werden die Gefässe alsdann schnell mittels einer besonderen Pumpe entleert, welche den Inhalt in schnellfiltrirende Vorrichtungen befördert. Die ersten Laugen werden nun auf Gold nach gewöhnlichem Verfahren bearbeitet; man wäscht mit frischer Chlormagnesiumlösung, welche zu einem neuen Verfahren angewendet wird; schliesslich wäscht man das Erz mit Wasser, um das Chlormagnesium aus den Rückständen wiederzugewinnen, und concentrirt die Waschwässer, um sie in den Kreislauf des Verfahrens zurückzuführen. Die Ausbeute von 20 bis 25 Proc. Silber, welche bei einem schnellen Arbeitsverlaufe von 2 Stunden erhalten wird, ist im Allgemeinen genügend; denn es ist nicht immer vortheilhaft, dieselbe durch eine längere Behandlung des Erzes zu vermehren, da länger dauerndes Arbeiten mehr Chlorat erfordert, in Folge des Angriffs der niederen Metalle, besonders des Eisens durch Chlor. — Die gesättigten Silberlösungen werden mittels Eisen oder Zink, welche in der Flüssigkeit als Chlorüre vorhanden sind, leicht vom Silber befreit. Da es oft geschieht, dass Zink und Kupfer des Erzes zunehmen, so kann man hierauf die Flüssigkeiten der Elektrolyse unterwerfen. Schliesslich wird das angesammelte Eisen als Carbonat durch Kreide o. dgl. abgeschieden und das so erhaltene Chlorcalcium liefert durch Zusatz von Schwefelsäure Salzsäure. Man bedarf also niemals Salzsäure, um die Flüssigkeiten anzusäuern.

Zur Gewinnung von Gold und Silber aus zinkischen Mischerzen wird nach A. G. Clark (D. R. P. Nr. 122 207) zunächst das Zink abdestillirt in Retorten, die der zerstörenden Wirkung der Erze und der Abnutzung durch die Werkzeuge widerstehen und dabei durch-

aus stark und zähe genug sind, um dem inneren Drucke Widerstand zu leisten, dem sie ausgesetzt werden. Nachdem das Erz so durch Destillation von dem Zink gereinigt ist, wird der Rückstand in einem Schmelzofen zum Zwecke weiterer Reduction in der bei Edelmetallerzen gebräuchlichen Weise weiter verarbeitet, wobei Eisenoxyd ein nothwendiger Bestandtheil ist. Zur Erzielung der gewünschten Ausscheidung des Zinkes durch Destillation und zur Vermeidung der in diesem Stadium stattfindenden chemischen Reaction ist es wesentlich, Retorten von solcher Beschaffenheit anzuwenden, dass die Oxyde oder andere, die Retortenmasse zerstörende Bestandtheile der Erze sich nicht chemisch mit der inneren Wandung der Retorte verbinden können. Die Retorten werden an der inneren Oberfläche und am oberen Ende mit einem leicht sinternden Ueberzug, etwa kieselsaurem Natron, versehen, der bei entsprechender Hitze sowohl mit feuerfestem Thon als auch mit basischem Material chemische Verbindungen eingeht. Sodann erhält die Retorte ein Futter aus basischem Material, z. B. gebranntem Dolomit oder einem gleichartigen Stoff, welcher auch am oberen Theil der äusseren Oberfläche der Retorte in derselben Weise angebracht wird. Eine solche Retorte wird 2 bis 3 Tage lang im Brennofen einer Hitze von etwa 800° ausgesetzt. Andererseits kann man auch zur Herstellung der ganzen Retorte feuerfesten Thon mit basischem Material, wie gebranntem Dolomit, vermischt verwenden, derart, dass ersterer das Bindemittel bildet, während letzteres, wenigstens an den exponirten inneren Flächen, im Ueberschuss sein muss. Die so zusammengesetzte Retorte wird dann gebrannt.

Amalgamationsverfahren. Die Beschreibung desselben von Ch. Beatty (Eng. Min. 72, 108) ist wenig klar.

Cyanidverfahren. Schwefelkupferhaltige Transvaal-Erze werden nach L. Janin (Eng. Min. 72, 197) zuerst mit einer alkalischen Cuprocyanidlösung behandelt, dann in bekannter Weise mit Cyanid.

Chlorationsverfahren der Golderze zu Mount Morgan unterscheidet sich nach Hall-Richard (Eng. Min. 72, 29. Jan.) dadurch von dem Plattner'schen Chlorationsprocesse, dass das Gold nicht mit Chlorgas, sondern mit Chlorwasser in Lösung übergeführt und aus dieser durch Holzkohle ausgefällt wird. Die Anlage der West Works zu Mount Morgan verarbeitet jährlich über 90 000 t arme Erze, welche bei einem durchschnittlichen Goldgehalte von 11 dwts (18,8 g auf 1 t) aus einem Gemenge von Kieselsinter, Kaolin, feinkörnigem Quarz und etwas hartem Eisenstein bestehen. Sie besitzen einen geringen Schwefelgehalt. Das Gold ist in feinvertheiltem Zustande in den Erzen vorhanden und macht diese dadurch für den Chlorationsprocess geeignet. — Die Erze werden zunächst auf Krupp'schen Kugelmühlen soweit zerkleinert, dass das Pulver durch ein Sieb von 15 Maschen auf 1 mm Länge hindurchgeht, darauf in rotirenden Stahlcylindern geröstet und in Füllrümpfe gestürzt, die auf der Rückseite oder oberhalb der Lösegefässe stehen. 1 cbm des zerkleinerten und gerösteten Erzes wiegt etwa 1,2 t. Die Chlorationsanlage besteht aus vier ganz gleichen, aber unabhängig

von einander arbeitenden Abtheilungen, von denen jede vier Lösegefässe von je 90 t Fassungsraum besitzt, sowie aus einer fünften, gemeinsamen Abtheilung, welche die zum Betriebe des ganzen Werkes nöthigen Anlagen enthält. Die Chlorgaserzeuger haben die Form der gewöhnlichen Chlorwasserstoffgasentwickler; sie besitzen einen achteckigen Querschnitt, eine lichte Weite von 1,3 m, eine lichte Höhe von 1,2 m und sind aus Yorkshire Steinplatten von 13 cm Stärke erbaut. Die Dichtung erfolgt durch cylindrische Gummistäbe, die in entsprechende Nuthen der stumpf auf- und aneinander stossenden schmalen Seitenflächen der Steinplatten gelegt werden. Um die Aussenseiten der Apparate sind drei Reihen eiserner, mittels Bolzen zusammengezogener Bänder gelegt. Die zur Einführung der festen Stoffe dienende Oeffnung wird durch einen bleiernen, mit hydraulischer Abdichtung versehenen Deckel verschlossen. Die aus den Gasentwicklern in die Thürme führenden Chlorgasrohre sind aus Steingut hergestellt und in Theer sorgfältig ausgekocht; die aneinander stossenden Enden dieser Rohre, sowie diejenigen aller Leitungen für die wässerige Chlorlösung werden durch eine dickbreiige, aus Theer, feuerfestem Thon und Werg bestehende Masse gedichtet, welche mittels umgelegter eisernen Ziehbänder zwischen die Verbindungsstellen gepresst wird. — Das in zwei Gaserzeugern hergestellte Chlor durchzieht gemeinsam den ersten Thurm von unten nach oben, fällt darauf in einem Rohre abwärts und steigt sodann im zweiten Thurme wieder empor; es begegnet in jedem Thurme einem niederströmenden Wasserstrahle, welcher es absorbirt. Die beiden anderen Gasentwickler sind in derselben Weise mit den beiden übrigen Thürmen verbunden. Die am Fusse eines jeden Thurmes austretende wässerige Chlorlösung gelangt mittels eines Thonrohres in die auf der nächst tieferen Etage stehenden Vorrathsgefässe. Diese sind aus Mauerwerk hergestellt und an der Innenseite mit Cement und darüber mit einer heiss aufgetragenen Mischung von Theer und Pech bekleidet. Je vier Kästen sind zu einer Gruppe vereinigt. Die vier Vorrathskästen für die goldhaltige Lösung sind durch Röhren mit den auf der nächst tieferen Etage stehenden Holzkohlenfiltern verbunden. — Die paarweise mit je einer gemeinsamen Längswand angeordneten Chlorationsgefässe sind aus Cement hergestellt, der mit der sechsfachen Menge Sand vermischt ist. — Die zwölf Filterkästen sind ebenso wie die Chlorationsgefässe oberhalb eines Betonfundamentes aus Mauerwerk hergestellt und an der Innenseite mit einer Schicht Cement und darüber mit einer Lage von Theer und Pech bekleidet. Sie sind im lichten 3,05 m lang, 3,35 m breit und 1,37 m tief. Der hölzerne Filterboden ist ebenso eingerichtet wie derjenige der Chlorationsgefässe. Unmittelbar über dem Holzrahmen des Filterbodens liegt ein Stück grobes Leinen, darüber eine 60 cm hohe Lage von feingepulverter Holzkohle, welche an den Seitenwänden sorgfältig festgestampft wird; zu oberst liegt eine durchlöcherte starke Bleiplatte. Die Filterkästen sind in vier Gruppen zu je drei Kästen angeordnet. Jede Gruppe ist durch eine Hauptrohrleitung mit den Vorrathsgefässen für die goldhaltige Flüssigkeit verbunden. Letztere

tritt in den ersten Filterkasten der Gruppe oben ein, fliesst durch das Holzkohlenfilter hindurch bis auf den Boden des Kastens, steigt darauf in einem Rohre empor bis auf den oberen Theil des zweiten Filterkastens und durchläuft sodann diesen und darauf in ganz ähnlicher Weise den dritten Kasten. Die aus letzterem austretende Flüssigkeit wird entweder zum Auswaschen der in den Chlorationsgefässen ruhenden, chlorirten Erze oder zum Wegschwemmen der auf die Halde gestürzten Rückstände verwendet. Die Verbindungen der Rohrleitungen und die Absperrventile sind derart angeordnet, dass jeder Filterkasten für sich allein zwecks Entleerung und Wiederfüllung ausser Betrieb gesetzt werden kann. Die mit Fallgold gesättigte Holzkohle wird in einem Flammofen verbrannt und der hierbei erfolgende, mit Asche und anderen Verunreinigungen vermischte Goldstaub unter Zusatz passender Flussmittel in einem besonderen Ofen verschmolzen. (Vgl. Berghzg. 1901, 227.) — Die Förderwagen werden aus den Erzfüllrümpfen mittels eiserner Schurren gefüllt, über die Chlorationsgefässe gelaufen und hier entleert. Ist ein Chlorationsgefäss bis auf etwa 8 cm unterhalb der Oberkante voll Erz gestürzt, so wird letzteres eingeebnet, wobei ein Theil des Erzes an die Gefässwandungen herangezogen wird, um das Niederlaufen der Chlorflüssigkeit zwischen Erz und Wandung zu erschweren. Darauf lässt man die wässerige Chlorlösung hinzutreten. Nachdem das Gefäss gefüllt ist, verbindet man es mit der Luftpumpe, welche die Flüssigkeit absaugt. Beim Sinken des Flüssigkeitsspiegels im Chlorationsgefässe lässt man frisches Chlorwasser zutreten und fährt hiermit so lange fort, bis sämmtliches Gold in Chlorid übergeführt ist. Sodann leitet man Wasser in das Gefäss und lässt dieses so lange in Verbindung mit dem luftverdünnten Raume der Luftpumpen, bis eine dem Probirschlauche entnommene Probe mit Ferrosulfat keinen Goldniederschlag mehr gibt. Darauf hebert man das über den ausgelaugten Erzen stehende Wasser ab und nimmt eine Probe von den Rückständen. Fällt diese befriedigend aus, so wird das Gefäss entleert. — Während der ersten Stunden der Einwirkung der wässerigen Chlorlösung auf das Erz erscheinen die dem Probirschlauche entnommenen Probelösungen klar und geruchlos; später werden sie sehr heiss und zeigen dadurch den Beginn der Reaction an; nach Verlauf von etwa 15 Stunden geben sie beim Versetzen mit Ferrosulfat einen schwachen Goldniederschlag. Das Ende des Processes wird daran erkannt, dass die Probeflüssigkeit sehr stark nach Chlor riecht und beim Behandeln mit Ferrosulfat einen starken schwarzen Niederschlag gibt. Nöthigenfalls kann man den Chlorgehalt der Probe durch Titriren mit Indigolösung feststellen. Auch während des nunmehr beginnenden Auswaschens der Erze nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, um den Zeitpunkt festzustellen, bei welchem sämmtliches Chlorgold durch Waschen entfernt ist.

Herstellung von Blattedelmetallen nach L. W. Gans (D. R. P. Nr. 120 424). Nach Pat. 106 519 (J. 1900, 182) werden Metallblätter dadurch hergestellt, dass auf eine glatte Fläche von Glas, Porzellan

u. s. w. nach einander eine in Säuren lösbare Oxydschicht und darauf eine Metallhaut durch Einbrennen der betreffenden Lüster und Glanzmetallpräparate erzeugt werden, dass dann das Metallblatt mit Collodium, Lacklösung u. s. w. bestrichen und nach dem Trocknen durch Einlegen in Säuren und dadurch bewirkte Auflösung der unteren Oxydschicht die an einander haftenden Häutchen von Metall und Collodium u. s. w. von der Glas- u. s. w. Unterlage losgelöst werden. — Während man bei dem zur Decoration von Glas und Porzellan verwendeten Glanzgold ein möglichst festes Haften des Goldüberzuges zu erreichen sucht, um an Gebrauchsgegenständen die Decoration möglichst lange zu erhalten, ist es bei der Herstellung von Blattgold im Gegentheil um so besser, je leichter sich die Goldhaut ablösen lässt. Nun werden bekanntlich dem gewöhnlichen Glanzgold Lüster zugesetzt, welche ein festeres Haften des Goldes bewirken sollen. Lässt man diese fort oder fügt besser noch solche Lüster zu, welche ein leichteres Ablösen bewirken, so können die Goldhäutchen abgelöst werden, ohne dass vor dem Aufbrennen des Goldes u. s. w. ein löslicher Lüster eingebrannt worden wäre. Es findet also nicht erst das Einbrennen der löslichen Oxydunterlage und dann in einem zweiten Brand das des Metalls statt, sondern die Lösungen von Lüster und Metall werden gemischt und in einem Arbeitsgang gleichzeitig eingebrannt. Als solche Zusätze zur Goldlösung haben sich die bisher zur Erzeugung der löslichen Unterlage benutzten Lüster und Mischungen auch bei dieser vereinfachten Herstellungsart bewährt. Man verwendet z. B. eine Goldlösung, der man Wolframlüster, und zwar Gold : Wolfram etwa im Verhältniss 100 : 1 zugesetzt hat. Diese Lösung trägt man direct auf eine glatte, glasirte Fläche, wie Glas, Porzellan, emaillirtes Metall u. a. auf. Durch das Aufliegen auf diesen glatten Flächen erhält das Häutchen ein hochglänzendes, polirtes Aussehen, so dass bei der Verwendung als Blattgold ein nochmaliges Poliren unnöthig wird. Das Einbrennen erfolgt in einer langen, an beiden Enden offenen Muffel, deren mittlerer Theil erhitzt wird. Durch dieselbe schiebt man mit gleichmässiger, ebenso wie die Temperatur für den einzelnen Fall durch Versuche zu bestimmender Geschwindigkeit die mit der Lösung bestrichenen Platten, welche auf der anderen Seite, mit dem Goldhäutchen versehen, die Muffel verlassen. Der ganze Betrieb kann natürlich durch Maschinen besorgt werden. Auf der Goldschicht wird jetzt das Collodiumhäutchen erzeugt durch Eintauchen der Platten in eine Lösung von Collodium, welche mit Zusätzen, z. B. Schellack, Colophonium oder anderen Harzen und Lacken, Firniss, verharzenden Oelen, Gummi, Guttapercha, Campher u. s. w. versetzt sein kann; auch kann man der Collodiumlösung einen Farbstoff oder einen beim Trocknen sich ausscheidenden Körper zusetzen, um das Häutchen nachher gefärbt oder undurchsichtig zu erhalten. Durch Combinationen mit verschieden dicken Goldhäutchen können die verschiedensten Effecte in Bezug auf Farbe und Glanz erzielt werden. Die Goldhäutchen können etwa 3- bis 4mal so dick wie das bisherige Blattgold, aber auch beliebig dünner, bis zu $^1/_{50000}$ mm Stärke, also 5- bis 6mal

dünner erhalten werden. Das Ablösen der Häutchen erfolgt, nachdem der Collodiumüberzug trocken geworden, durch Eintauchen in warme Säure oder warmes Wasser.

Aluminium und Magnesium.

Vereinigen von Aluminium mit Aluminium. Nach W. C. Heräus (D. R. P. Nr. 118 868) werden die mit einander zu vereinigenden Stücke gemeinschaftlich einer Temperatur unterworfen, bei welcher das Metall, ohne eine das Schweissen hindernde Oxydschicht zu bilden, anfängt weich zu werden. Alsdann werden die zu vereinigenden Stellen mit dem Hammer u. dgl. so lange bearbeitet, bis die Naht verschwindet und beide Vereinigungsflächen ein homogenes Ganzes bilden.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 119 221 werden die mit einander zu verbindenden Flächen je auf die ihnen eigene Schweisstemperatur gebracht und dann in der Weise zusammengehämmert, wie es oben angegeben ist.

Löthen von Aluminium. Nach H. Schmidt (D. R. P. Nr. 123 841) werden wasserfreie Haloidsalze des Zinns, beispielsweise Zinnchlorür, als Flussmittel verwendet. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, dass als Flussmittel eine Mischung eines wasserfreien Haloidsalzes des Zinns mit einem Doppelsalze des Zinnhaloidsalzes mit einem Haloidsalz der Alkali- oder Erdalkalimetalle verwendet wird, um die bei Anwendung von reinem Zinnchlorid entstehende Bildung von gasförmigem Aluminiumchlorid zu vermeiden.

Löthen von Aluminium und Aluminiumlegirungen. Nach F. Krieger (D. R. P. Nr. 117 687) werden als Flussmittel die Nitrate oder Nitrite der Alkalien, unter Umständen in Verbindung mit Salpetersäure verwendet.

Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums nach Deutsche Magnalium-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 119 643). Nach dem Verfahren Pat. 113 935 (J. 1900, 197) wird die Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums dadurch erhöht, dass demselben auf 100 Th. 2 bis 10 Th. Magnesium zugesetzt werden, und dass alsdann diese Legirung einem Verdichtungsprocess unterworfen wird. Das so behandelte Aluminium zeigt gegenüber den schneidenden Werkzeugen eine ausserordentliche Bearbeitungsfähigkeit. — Durch weitere Versuche ist es nun gelungen, die Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums, welchem 2 bis 10 Th. Magnesium auf 100 Th. zugesetzt sind, nicht nur von einem Verdichtungsprocess abhängig zu machen, sondern diese Eigenschaft kann dem Aluminium noch durch andere Behandlung gegeben werden, nachdem ihm die genannte Menge Magnesium zugesetzt ist. Diese weitere Ausbildung besteht darin, dass Aluminium, welchem auf 100 Th. 2 bis 10 Th. Magnesium zugesetzt werden, durch plötzliches Abkühlen schnell

zum Erstarren gebracht wird. Das Metall wird in Blechformen von den Gussstücken entsprechender Form gegossen, diese Blechformen werden in fliessendem Wasser bei frei bleibender Eingussöffnung hin- und hergeführt. An Stelle des Wassers kann man Salzlösungen oder Quecksilber verwenden. — Es hat sich ferner ergeben, dass dieses Material sich vorzüglich als Gussmaterial verwenden lässt, indem dasselbe eine bedeutend höhere Festigkeit (etwa 30 k auf 1 qmm) gegenüber dem Guss aus reinem Aluminium aufweist. Langsam erstarrte, durch Schmelzen von 2 bis 10 Th. Magnesium mit 100 Th. Aluminium erhaltene Gussstücke schmieren leicht bei der Bearbeitung, lassen sich jedoch sauber mit schneidenden Werkzeugen bearbeiten, wenn sie auf die erwähnte Weise rasch gekühlt werden. Man kann also auch bei geringeren Zusätzen von Magnesium eine vorzügliche Bearbeitungsfähigkeit durch entsprechende Behandlung durch schnelles Abkühlen erzielen. — A. a. O. ist angeführt, dass die Legirung von 100 Th. Aluminium und 2 bis 10 Th. Magnesium ihre Härtungsfähigkeit durch Materialverdichtung beibehält, auch wenn grössere oder geringere Zusätze von anderen Metallen beigegeben werden. Dieses ist in dem Sinne aufgefasst, dass nicht allein reines Aluminium, sondern auch dessen Legirungen, soweit dieselben mangelhafte Bearbeitungsfähigkeit besitzen, die Grundlage bilden können, wie z. B. Legirungen aus Aluminium mit Kupfer, Neusilber, Messing (Cu_2Zn) und Weissmessing ($CuZn_2$), Antimon. Wesentlich bleibt die Verbesserung der Bearbeitungsfähigkeit auch dieser Legirungen durch Zusatz von Magnesium in 2 bis 10 Th. und die Verdichtung derselben. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der Behandlung durch plötzliches Abkühlen. Hierbei wird durch Zusatz von Kupfer, Messing und Weissmessing das Material für die Verarbeitung zu Blech und Draht besonders geeignet und die Zähigkeit erhöht. Zink, Zinn und Cadmium bewirken, in geringer Menge zugesetzt, ein leichtes Fliessen des Metalls und demgemäss ein leichteres Giessen; Tellur erhöht die Sprödigkeit.

Zur elektrolytischen Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegirungen wird nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 121 802) zerriebener Carnallit durch längere Zeit andauerndes Erhitzen auf 105 bis 106° möglichst vollständig entwässert, dann eingeschmolzen und zur Austreibung der letzten Reste Wassers auf helle Rothglut erhitzt. Die Schmelze wird erkalten gelassen, in Stücke zerschlagen und dann in einem Gefässe, in welchem Aluminium eingeschmolzen ist, in üblicher Weise der Elektrolyse unterworfen. — Um das abgeschiedene Magnesium bei niederer Temperatur mit dem Aluminium zu legiren, wird die Kathode nicht von Aluminium allein gebildet, sondern von einer fertigen Aluminium-Magnesiumlegirung, in welche während der Elektrolyse oder bei Beendigung derselben Aluminium eingetragen wird, je nach der Zusammensetzung, welche die fertige Legirung erhalten soll. Das Verfahren kann auf diese Weise bei sehr niedriger Temperatur (unter Rothglut) ausgeführt werden, da die Legirung im Gegensatz zum Aluminium schon bei niederen Hitzegraden sehr leicht

flüssig ist und eine Herabführung der in den oberen Schichten des Regulus aufgenommenen Magnesiummengen nach dem Boden des Gefässes möglich ist, also eine gleichmässige Legirung erzielt wird. Ausserdem wird auch bei dieser niederen Temperatur die Gasabsorption wesentlich vermindert, was die an und für sich schon erhebliche Widerstandsfähigkeit der Legirung gegen secundäre chemische Einwirkung erhöht. — Die Gleichmässigkeit der Legirung kann noch dadurch gefördert werden, dass man das Schmelzgefäss nur an seiner Bodenfläche erhitzt, so dass also das flüssige Metall die Wärme indirect auf den geschmolzenen Elektrolyten überträgt. Hierdurch wird eine lebhaftere Kreisbewegung des Metalls erzielt, weil die darüber stehende weniger heisse Schmelze beständig kühlend auf die Oberfläche des Metalls einwirkt, so dass die oberen Metallschichten herabsinken, während vom Tiegelboden heisses Metall emporsteigt.

Zum Legiren von Magnesium mit Metallen und Metalllegirungen schmilzt dieselbe Gesellschaft (D. R. P. Nr. 122 312) in einem Tiegel zunächst das Magnesium ein, indem man als Flussmittel eine Schmelze von Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium verwendet, dem ausserdem noch etwas Fluorcalcium beigefügt wird. Das Magnesium bildet alsdann einen blanken, auf der Schmelze schwimmenden Metallkuchen, der von einem dünnen Häutchen des Flussmittels von der Luft abgeschlossen ist und daher nicht in Brand gerathen kann. In diesen geschmolzenen Metallkuchen werden die mit dem Magnesium zu legirenden Metalle oder Legirungen in festem Zustande eingetaucht (bei Quecksilber eingegossen), nachdem dieselben vorher etwas angewärmt worden sind. Die Metalle vereinigen sich so fast augenblicklich mit dem Magnesium. Es ist überraschend, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer und Nickel von dem flüssigen Magnesium schnell aufgelöst werden, obgleich deren Schmelzpunkte 500 bis 1000° höher liegen, wie der des Magnesiums. Metallverlust und Explosionen sind gänzlich ausgeschlossen. — Das Verfahren eignet sich ebenso gut, um Magnesium mit Metallen oder Metalllegirungen zu legiren, die einen gleichen oder niedrigeren Schmelzpunkt besitzen wie das Magnesium, z. B. Zink, Zinn, Quecksilber, Natrium u. s. w. Sehr schwer schmelzende Metalle trägt man am besten in fein zertheilter Form ein.

Zur Darstellung einer Wolfram und Kupfer enthaltenen Aluminiumlegirung wird nach C. Berg (D. R. P. Nr. 123 820) eine gegebene Menge Wolframsäure unter Verwendung von Kryolith als Flussmittel reducirt und dem Bade, sobald es ganz dünnflüssig geworden ist, so viel Aluminium zugefügt, dass eine 10proc. Aluminiumlegirung entsteht. Gleichzeitig legirt man eine gegebene Menge Aluminium mit einer entsprechenden Menge elektrolytischen Kupfers, welchem bereits ein gewisser Procentsatz Zink beigefügt worden ist, und schmilzt diese beiden Legirungen in einem solchen Verhältniss zusammen, so dass die Schmelze nicht weniger als 91 bis 92 Proc. reines Aluminium enthält. Der anzuwendende Zinkgehalt schwankt zwischen

2 bis 7 Proc. und wird entsprechend dem Verwendungszweck gewählt. Dieser bedingt auch, dass die verschiedenen Beimengungen in den einzelnen Fällen unter sich wechseln.

Das Verfahren zum galvanischen Plattiren von Aluminium von M. B. Ryan (D. R. P. Nr. 116 319) unterscheidet sich von den bekannten Verfahren, bei welchen das Aluminium in sauren und alkalischen Bädern vorbehandelt, mit einer Quecksilberamalgamschicht überzogen und alsdann den galvanischen Bädern ausgesetzt wird, dadurch, dass vor dem Amalgamiren eine Behandlung des Aluminiums mit Phosphorsäure stattfindet. Die Phosphorsäure bewirkt die Beseitigung der dem Aluminium eigenthümlichen, fettigen Oberfläche, welche (im Verein mit den behandelten Verunreinigungen) sich einer vollkommenen Vereinigung des Aluminiums mit den darauf abzulagernden Metallen als das grösste und schwerwiegendste Hinderniss entgegenstellt.

Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. Nach E. Mies (D. R. P. Nr. 123 443) kann das Verfahren nach Pat. 113 816 (J. 1900, 231) dahin erweitert werden, dass man das phosphorsaure Natrium durch Phosphorsäure bez. alle phosphorsauren Salze, die schwefelsaure Magnesia durch alle das Aluminium angreifenden Verbindungen ersetzen kann. Als solche das Aluminium angreifende Verbindungen kommen hierbei alle Verbindungen in Betracht, welche in der angesäuerten Lösung des angewendeten Phosphates löslich sind. So kann man beispielsweise an Stelle von Magnesiumsulfat Eisenchlorid zur Anwendung bringen.

Zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legirungen wird nach A. G. Betts (D. R. P. Nr. 125 674) die zu überziehende Fläche mit einem geschmolzenen Salz des Ueberzugmetalles so lange in Berührung gehalten, bis durch Zersetzung des geschmolzenen Salzes der Ueberzug bewirkt ist. Wenn beispielsweise eine dünne Lage trockenen Kupferchlorids auf ein Aluminiumblech mittels Siebes fein vertheilt und unter Anwendung von genügend hoher Temperatur, bei welcher das Aluminium nicht schmilzt, das Salz zum Schmelzen gebracht wird, soll es sich gleichförmig auf der Fläche ausbreiten und das Kupfer niedergeschlagen werden. Das Erscheinen weisser Aluminiumchlorid- oder Oxychloriddämpfe zeigt an, dass die chemische Reaction stattfindet. Das gebildete halbgeschmolzene Salz kann, während es noch heiss ist, durch Abschaben leicht entfernt werden. Das Aluminiumblech kann auch auf der gegenüberliegenden Fläche überzogen werden. Der so aufgebrachte Ueberzug kann durch elektrolytische Niederschlagwirkung oder durch Eintauchen in Bäder nach bekannten Methoden verstärkt oder dicker gemacht werden. Natürlich kann der zu überziehende Aluminiumkörper in einen das geschmolzene Salz des Ueberzugmetalles enthaltenden Behälter eingetaucht oder das geschmolzene Salz in beliebiger bekannter Weise aufgebracht werden. — Das Fehlschlagen des erfolgreichen Plattirens von Aluminium auf elektri-

schem Wege mit Hilfe der hierzu gebräuchlichen Mittel hängt mit dem Umstande zusammen, dass wasserfreies Aluminiumoxyd, welches sich immer auf der Oberfläche des Aluminiums bildet, in jeder wässerigen Lösung, sei sie sauer oder basisch, unlöslich ist, selbst wenn dieses Oxyd in nur geringem Grade sich bildet. Die Zwischenlagerung einer Schicht von Aluminiumoxyd verhindert die metallische Vereinigung. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht auf der lösenden Wirkung, insbesondere der Salze der mehr basischen Metalle, wie Kupfer, auf die Oxyde der geschmolzenen Metallsalze. — Die Oberfläche des zu überziehenden oder zu plattirenden Aluminiumkörpers kann in ein Bad eines geschmolzenen Salzes des Ueberzugmetalles eingetaucht und gewünschtenfalls das Ueberziehen fortlaufend gestaltet werden, indem man in dasselbe Bad ein Stück von dem Ueberzugmetall einhängt, ferner das Aluminium als Kathode und das Stück Ueberzugmetall als Anode mit einer Elektricitätsquelle verbindet, wie dies beim Elektroplattiren üblich ist. — Unter der Bezeichnung Aluminium sollen auch alle Aluminiumlegirungen verstanden werden, welche nach bis jetzt bekannten Verfahren nicht erfolgreich mit Metall überzogen oder plattirt werden konnten. Nachdem die Aluminiumoberfläche mit einem dünnen Ueberzug von Metall, wie Kupfer, versehen ist, kann dieser Ueberzug nachträglich in bekannter Weise, beispielsweise durch elektrolytischen Niederschlag oder durch Aufschmelzen irgend eines Metalles, verstärkt werden.

Galvanische Niederschläge auf Aluminium. Nach B. Setlik (Chemzg. 1901, 46) wird der Aluminiumgegenstand mit 10proc. Natronlauge gut entfettet und mit warmem Wasser gründlich abgewaschen. Nachher wird der Gegenstand in eine verdünnte Flusssäure oder Salzsäure (5proc. Lösung) auf einige Secunden getaucht und wieder gut mit warmem Wasser gespült und gleich in das Galvanisirbad gebracht oder in anderer Weise mit der gewünschten Metallschicht überzogen. Bevor man den Gegenstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, kann man ihn in eine Gelbbrenne (aus 2 Th. Schwefelsäure 66° Bé., 1 Th. Salpetersäure 36° Bé.) tauchen. Göttig hat ein Verfahren empfohlen zum Verkupfern von Aluminium durch Reiben mit einem Gemisch von Kupfersulfat und metallischem Zinn in Pulverform. Es gelingt ziemlich gut, doch ist es umständlich. Man hat auch eine Lösung von Grünspan, essigsaurem Eisen und Salmiak, worin Schwefel suspendirt ist, empfohlen. Besser wirkt eine Lösung von oxalsaurem Kupfer-Kalium. Am besten unter den bekannten Methoden hat sich die alkoholische Lösung von Kupferchlorid bewährt (1 Th. krystallisirtes Kupferchlorid auf 10 Th. Spiritus). Man taucht den Gegenstand in diese Lösung ein oder reibt ihn mit derselben, bis er überall mit einer glänzenden Kupferschicht überzogen ist; dann wird erst galvanisch verkupfert. Man kann auch durch Anreiben mit 5proc. Kupfersulfatlösung ziemlich gute Resultate bekommen. Unter den galvanischen Bädern hat sich sehr gut das von Lanseigne und Le Blanc empfohlene bewährt. Dasselbe besteht aus:

300 g Kupfercyanid,
450 g Cyankalium,
450 g phosphorsaurem Natrium auf 5 *l* Wasser.

Die geeignetste Stromspannung ist 1,7 bis 2 Volt. Nach denselben Autoren kann man mit folgendem Bad das Aluminium direct versilbern:

20 g salpetersaures Silber,
40 g Cyankalium,
40 g phosphorsaures Natrium auf 1 *l* Wasser.

Das weiter angegebene Nickelbad, bestehend aus 70 g Nickelchlorid, 70 g phosphorsaurem Nickeloxyd, 1 *l* Wasser, gibt eine dunkle Vernickelung wie immer das phosphorsaure Nickel. Es empfiehlt sich, das Aluminium vorher zu verkupfern. — Weil und Levy (J. 1899, 178) empfehlen die Herstellung von dunklen Nickel- und Kobalt-Niederschlägen auf Aluminium durch blosses Eintauchen (oder galvanisch) in eine ammoniakalische Lösung von Nickelsalzen bez. Kobaltsalzen. Setlik ist es nicht gelungen, auf diese Weise ein gutes Resultat zu erzielen. Die Mannesmann'schen Röhren aus Aluminium werden, bevor man sie galvanisch verkupfert, mit einer Metallschicht versehen, entweder durch einen Schmelzprocess oder durch Ansieden. Das Aluminium wird durch Eintauchen in eine siedende Lösung von verdünntem salpetersauren Zinkoxyd mit einer Zinkschicht überzogen, dann wird es in einem zweiten, aus einer Lösung von 1 Th. Eisenchlorür oder 1 Th. Kupferchlorür in 6 Th. Wasser bei 50° bestehenden Bade behandelt, nachher wird es in einer kochenden Lösung von verdünntem Kupfervitriol, dem man bis 2 Proc. Calciumchlorid zufügt, verkupfert. Setlik hat gefunden, dass man das nach der erwähnten Art gereinigte Aluminium durch Kochen mit einer schwach sauren Lösung von milchsaurem Kupfer gut verkupfert. Der Niederschlag ist blank und haftet gut, nur darf man nicht zu lange kochen, sonst oxydirt sich die Kupferschicht. Das milchsaure Kupfer kann man leicht erhalten durch Doppelzersetzung von milchsaurem Kalk und Kupfersulfat. Man lässt den ausgeschiedenen Gyps absitzen und dampft die Lösung des milchsauren Kupfers bis auf 36° Bé. ein, um allen schwefelsauren Kalk abzuscheiden. Die mit dieser Lösung verkupferten Gegenstände werden nach dem Abwaschen noch galvanisch verkupfert.

Nickelaluminium bespricht Häntzschel (M. Gewerbfl. Sitzber. 1901, 5) empfehlend, findet aber Widerspruch.

Aluminium und Aluminiumbronzen untersuchte eingehend L. Tetmajer (Mitth. a. d. Materialprüf.-Anstalt in Zürich, Heft 9). Der umfangreichen Arbeit mögen folgende Ergebnisse entnommen werden. Die bei den Vorversuchen mit gegossenem Aluminium-Messing erzielten Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Zerreissprüfungen; gegossenes Material.

	Analysen					Spannung an der		Bruchdehnung	Querschnittsverminderung
	Al Proc.	Cu Proc.	Zn Proc.	Fe Proc.	Si Proc.	Streckgrenze k/qc	Bruchgrenze k/qc	Proc.	Proc.
Aluminium	98,77	—	—	0,61	0,45	280	970	12,7	17,7
Messing	—	59,93	39,80	0,12	—	1350	3220	14,8	22,5
Aluminiummessing	1,02	66,44	31,96	0,13	0,22	1430	4070	46,9	39,6
	1,02	65,37	32,82	0,10	0,42	1470	4030	45,2	42,0
	1,20	64,96	32,61	0,13	1,02	2230	5160	19,3	19,3
	1,30	65,00	33,18	0,10	0,32	1680	4400	36,1	36,8
	1,80	66,03	31,26	0,18	0,49	1770	4590	25,5	27,8
	2,78	63,23	32,80	0,35	0,63	3220	6330	6,6	10,5
	3,25	63,06	32,36	0,57	0,55	2170	5810	6,5	11,9
	3,37	60,72	34,60	0,39	0,79	2660	6760	6,0	9,7
	3,42	64,11	31,16	0,40	0,75	2970	6600	5,8	9,9
	5,65	63,42	29,97	0,55	0,41	1570	5740	10,4	15,3
	0,49	59,24	39,73	0,33	0,17	1510	4260	26,7	31,2
	0,73	58,9	39,66	0,11	0,17	1700	5500	17,4	21,3
	1,10	57,98	40,15	0,15	0,26	2930	6100	21,4	24,4
	1,35	57,26	39,92	—	1,09	2400	6420	20,5	22,2
	1,86	58,03	39,55	0,29	0,35	2580	6060	16,6	18,3
	1,90	57,86	39,60	0,34	0,13	1850	4920	23,3	25,3
	3,45	55,42	39,82	0,18	0,86	3320	4830	1,5	2,4
Kupfer	—	98,5	—	—	—	910	2190	42,2	46,3

Mit wachsendem Gehalte an Aluminium steigt die Festigkeit des Messings zuerst und fällt darauf wieder. Das Maximum an Festigkeit ist bei den weicheren Legirungen mit etwa 3,4 Proc., bei den härteren mit etwa 1,4 Proc. Aluminium erreicht worden. Die Bruchdehnung des Messings fällt mit wachsendem Gehalte an Aluminium. Sie wird bei mehr als 2 Proc. Aluminium schon unzulässig gering. Silicium wirkt erheblich auf Erhöhung der Festigkeit und Herabsetzung der Bruchdehnung. Der Eisengehalt ist nicht so verschieden, um einen Einfluss auf die Eigenschaften der Legirungen erkennen zu lassen. — Die Versuchsstücke sind in kleineren Coquillen gegossen worden. Nach den bei den Versuchen mit Aluminiumbronze gemachten Erfahrungen ist anzunehmen, dass grössere Gussstücke des Aluminiummessings weniger gute Resultate ergeben haben würden. — Von der grossen Versuchsreihe für gegossenes Material sind die Ergebnisse der chemischen Analysen, der Zerreiss-, Scheer-, Druck-, Biege- und Torsionsprüfungen in der Tabelle S. 264 u. 265 zusammengestellt. Ein Einfluss der verschiedenen Zusammensetzung der Legirungen auf die Festigkeitseigenschaften derselben ist nur allgemein zu erkennen, indem die Festigkeit mit der Erhöhung des Aluminiumgehalts von 5 auf 10 Proc. wächst, während die Bruchdehnung abnimmt. In gleichem Sinne wirkt der Zusatz von Eisen und Silicium. Die

Zerreiss-, Scheer-, Druck-, Biege- und

	Analysen					Zerreiss-		
							Spannung an	
	Al Proc.	Cu Proc.	Fe Proc.	S Proc.	Si Proc.	Elasticitätsmodul t/qc	Proportionalitätsgrenze	Streckgrenze k/qc
Aluminium .	98,45	—	0,56	0,12	0,87	659	130	300
Aluminium .	94,08	2,25	0,25	0,08	0,82*	702	250	520
Aluminiumbronze	10,42	87,56	0,43	0,05	1,13	1367	2340	—
	10,32	86,79	0,60	0,09	2,17	1241	2030	2890
	10,23	86,54	0,85	0,14	2,04	1320	1540	—
	10,05	86,07	0,98	0,14	2,48	1352	1870	—
	9,41	89,54	0,19	0,05	0,67	1180	770	1200
	8,73	89,13	0,74	0,16	1,22	1225	860	1570
	8,12	88,70	1,48	0,15	1,52	1265	860	1430
	8,05	89,26	0,51	0,11	1,83	1234	980	1910
	7,92	89,60	0,73	0,21	1,47	1171	880	1470
	7,72	89,58	0,94	0,08	1,93	1193	1000	1670
	7,50	90,43	0,54	0,05	1,56	1190	830	1420
	7,08	89,67	0,72	0,12	2,72	1163	970	2220
	5,92	91,17	0,78	0,04	2,12	1209	860	1570
	4,62	93,35	0,89	0,04	0,98	1079	370	970
Kupfer . .	—	99,46	—	—	—	1261	250	700
Kupfer . .	—	99,74	—	—	—	1286	470	910

Zerreiss-, Scheer-, Druck-, Biege- und

	Al	Cu	Fe	S	Si	Elasticitätsmodul	Proportionalitätsgrenze	Streckgrenze
Aluminiumbronze	7,96	90,99	—	—	1,36	1149	940	2160
	8,29	90,38	—	0,04	1,41	1149	1400	2510
	7,43	89,77	0,54	—	2,58	1130	1490	2520
	6,69	91,66	—	0,04	1,88	1166	1290	2330
	7,62	90,38	0,73	—	1,44	1165	1260	2110
	7,19	88,83	2,27	0,05	1,32	1185	1270	1980
	4,99	93,59	0,91	—	0,91	1199	860	1730
	7,98	89,99	0,89	—	1,23	1237	1010	2180
	9,80	86,71	0,78	—	2,38	1321	1400	3130
	7,37	89,88	1,02	—	1,95	1189	1070	2060
	11,01	88,16	0,34	—	0,80	1125	950	3110
	8,81	90,50	0,56	—	0,61	1247	1220	2230

* Die Legirung enthielt ausserdem noch 2,57 Proc. Cadmium.

Abweichungen mehrerer Reihen der Tabelle von dieser aus der Gesammtheit hervortretenden Regel sind wohl hauptsächlich auf das mehr oder weniger gute Gelingen der verschiedenen Gussstücke zurückzuführen. Ferner lässt die Tabelle ersehen, dass die 10proc. Aluminiumbronze

Torsionsprüfungen; gegossenes Material.

prüfungen		Scheerfestigkeit	Druck- und Stauchprüfungen			Biegeprüfungen		
der Bruchgrenze	Bruchdehnung		Elasticitätsmodul	Proportionalitätsgrenze	Stauchgrenze	Elasticitätsmodul	Spannung an der Proportionalitätsgrenze	Spannung an der Grenze des Tragvermögens
	Proc.	k/qc	t/qc	k/qc	k/qc	t/qc	k/qc	k/qc
930	6,7	840	640	76	[illegible]	598	[illegible]	1230
1270	0,6	1470	[illegible]	92	[illegible]	[illegible]	530	[illegible]
5540	0,0	—	1350	2000	3400†	1348	2270	7480
6020	0,0	4520	1220	1960	3200†	1179	2590	9360
3700	0,5	3640	1387	600†	1920†	1298	2250	6320
6290	0,15	3960	1295	[illegible]	2880	1280	2090	7930
4220	26,2	2690	1205	520	1360	1205	970	4230
3890	8,3	2770	1200	[illegible]	1680	1231	1270	5130
4860	29,2	2860	—	—	—	1192	1490	5020
4990	11,0	3080	1096	[illegible]	1680†	1162	1770	[illegible]
4600	24,2	[illegible]	1204	990	1600†	1128	1570	[illegible]
4860	14,8	[illegible]	1196	1060	1510	1158	1670	6200
4860	31,8	2820	1190	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4770
5310	7,4	3480	1162	[illegible]	2000	1090	1970	8140
[illegible]	28,1	[illegible]	1195	800	1500	1171	1440	5170
3740	46,6	2930	987	340	[illegible]	1111	640	[illegible]
2150	34,5	1570	[illegible]	72	800†	1221	590	2610
2160	26,7	1590	1300	136	960†	1204	590	[illegible]

Torsionsprüfungen; gewalztes Material.

Proportionalitätsgrenze	Stauchgrenze	Elasticitätsmodul	Spannung an der Proportionalitätsgrenze	Spannung an der Grenze des Tragvermögens
50	2070	1194	1190	[illegible]
80	2160	1222	1360	7960
50	2390	1186	1170	[illegible]
80	[illegible]	1238	1190	6650
90	2150	1242	1150	6420
20	2040	1280	[illegible]	6480
00	1680	1259	1290	5400
60	2080	1282	1300	[illegible]
60	—	1295	[illegible]	[illegible]
20	2280	1268	1810	7210
30	3040	1111	1200	7960
10	2010	1362	1340	6820

† Resultate unsicher.

schon mit einem Eisen- und Siliciumgehalte von zusammen 1,5 Proc. für praktische Verwendungszwecke zu spröde wird, wie das aus den geringen Bruchdehnungen der Zerreissproben und besonders aus den nicht aufgenommenen Schlagzugprüfungen, sowie den technologischen Kalt-

bruchproben hervorgeht. Bei den Kaltbruchproben haben nur einzelne Aluminiumbronzen gute Zähigkeit gezeigt, was mit den Bruchdehnungen der Zerreissproben in Uebereinstimmung steht. Die technologischen Rothbruchproben liessen eine vorzügliche Zähigkeit fast aller untersuchten, auf etwa 600° angewärmten Aluminiumbronzen erkennen. — Bei den Schmiedeproben mit gegossenem Materiale ist Reinaluminium kalt schmiedbar; Aluminiumbronzen sind es im Allgemeinen ebenfalls, jedoch nimmt bei diesen die Kaltschmiedbarkeit mit wachsendem Gehalte an Aluminium ab und wird bei etwa 10 Proc. Aluminium gleich Null. Ein Siliciumgehalt von 2 bis 3 Proc. macht die Bronzen im kalten Zustande spröde und unbildsam, sofern der summarische Gehalt an Aluminium und Silicium 8,5 Proc. überschreitet. Im warmen Zustande sind die Aluminiumbronzen plastisch, weich, bildsam und daher vorzüglich schmied- und walzbar; sie genügen beim Strecken, Ausbreiten, Spalten, Lochen u. s. w. den höchsten Anforderungen. Die günstigste Schmiedetemperatur ist helle Kirschrothglut. Wachsender Aluminium- und Siliciumgehalt ermässigt die erforderliche Schmiedetemperatur. Bei den Abnutzungserprobungen durch Schleifen auf einer gut und dauernd geölten gusseisernen Scheibe zeigten die härteren Aluminiumbronzen mit weniger als 89,6 Proc. Kupfergehalt geringeren Gewichtsverlust als zwei gleichzeitig geprüfte Lagermetalle. Bei den weicheren Aluminiumbronzen war es umgekehrt. Die Lagermetalle hatten folgende proc. Zusammensetzung:

	I	II
Kupfer	1,10	7,55
Antimon	19,05	11,90
Zinn	13,00	80,65
Blei	67,10	0,25

Die Aluminiumbronzen mit weniger als 6 Proc. Aluminium liefen rasch warm und schmierten stark. Hiernach wäre die Verwendung von harter Aluminiumbronze als Lagermetall nicht ausgeschlossen. In der Praxis hat sich dieselbe für diesen Zweck jedoch nicht bewährt. — Die Tabelle S. 267 gibt eine Zusammenstellung der Prüfungsresultate des gewalzten Materials. Hier zeigen diejenigen Aluminiumbronzen die günstigsten Festigkeitseigenschaften, deren summarischer Gehalt an Aluminium und Silicium zwischen 8 und 10 Proc. liegt. Bei mehr als 10 Proc. werden die Legirungen zu spröde, unter 8 Proc. bleibt die Festigkeit niedrig. Der Einfluss des Eisens tritt wenig hervor. Diejenigen Aluminiumbronzen, welche bei den Zerreissprüfungen die grösste Bruchdehnung ergaben, erwiesen sich auch bei den technologischen Kaltbruchproben als am zähesten. Bei den Rothbruchproben wurden alle Stäbe um 180° gebogen und in der Biegung vollständig zusammengedrückt. Dabei zeigten sich nur in zwei Fällen Spuren von Querrissen. — Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaften einiger Legirungen neuerer Zeit:

Analysen					Zerreissversuche			Bearbeitungszustand des Materials
					Spannung an der			
Al Proc.	Cu Proc.	Fe Proc.	Si Proc.	Ni Proc.	Streckgrenze k/qc	Bruchgrenze k/qc	Bruchdehnung Proc.	
8,95	91,0	—	0,07	—	4700	6200	27	hart gewalzt
					2000	5500	42	geschmiedet
					1800	4900	48	gewalzt
9,98	89,94	—	0,10	—	2000	6000	18,5	geschmiedet
9,99	89,81	0,04	0,12	—	2100	6100	19	geschmiedet
10,5	88,23	0,21	0,12	0,88	1800	7100	10	geschmiedet
8,89	89,3	1,33	—	0,12	2800	5900	31	gewalzt
8,44	88,38	2,98	—	0,17	2650	6450	33	geschmiedet
5,96	87,93	4,09	1,37	0,20	4260	6330	21	gewalzt

Bei grösseren Gussblöcken zeigen sich auch jetzt noch häufig Lunker und Blasen, die meistens einen unganzen Kern der ausgewalzten Stangen zur Folge haben. Vielleicht wird sich dieser Uebelstand dadurch beseitigen lassen, dass man den Block bald nach erfolgtem Gusse bis zum Erkalten unter Druck setzt, etwa durch Einpressen eines Stempels in die Coquille mittels hydraulischen Druckes.

Krystallisirte metallische Verbindungen des Aluminiums untersuchte O. Brunck (Ber. deutsch. 1901, 2733):

$$Cu_4Al_9, FeAl_3, NiAl_3, Co_3Al_{13}, Mn_2Al_7, Pt_3Al_{10}.$$

Das Aluminothermische Schweissverfahren bespricht weiter H. Goldschmidt (Stahleisen 1901, 545 u. 1155).

Einfluss des Aluminiums auf den Kohlenstoff im Gusseisen. Nach Melland und Waldron (Jernk.; Oesterr. Bergh. 1901, 493) übte ein Aluminiumzusatz unter 2 Proc. auf den ganzen Kohlenstoffgehalt keinen Einfluss aus; bei grösserem Zusatz aber scheint eine starke Abnahme des Kohlenstoffgehaltes einzutreten. Um den wahren Werth dieser Abnahme zu finden, muss natürlich eine Correctur des Aluminiumgehaltes vorgenommen werden; die Kohlenstoffabnahme bei Aluminiumgehalten von über 2 bis 11,8 Proc. beträgt 0,13 bis 0,39 Proc. In den rasch erkalteten Proben scheint ein Aluminiumgehalt bis zu 0,23 Proc. keinen wesentlichen Einfluss auf die Graphitabscheidung auszuüben, aber darüber hinaus wird dieselbe sehr schnell gesteigert, bis man 0,527 Proc. Aluminium erreicht; bis zu 1,78 Proc. Aluminium bleibt die Abscheidung constant und nimmt dann ab; das Material mit 11,8 Proc. Aluminium besitzt weniger Graphit als das ursprüngliche Roheisen. In den langsam erkalteten Proben ist die Aluminiumwirkung bei niedrigem Zusatz ganz unregelmässig; diese Unregelmässigkeiten aber erscheinen, wenn der Aluminiumgehalt unter 3 Proc. ist, d. h. gerade da, wo das Aluminium auf die rasch abgekühlten Proben keinen Einfluss ausübt. Obgleich das Giessen unter möglichst gleichen Umständen er-

folgte, wechselte doch die Temperatur dabei jedenfalls sehr, wodurch auch verschiedene Abkühlungszeiten entstanden. Ohne besondere Einrichtungen zum Erhitzen und Giessen des Eisens und ohne genaue Temperaturbestimmung des Roheisens beim Giessen dürften wechselnde Erkaltungszeiten nicht zu vermeiden, also die Darstellung voll vergleichbarer Flossen unmöglich sein. Uebersteigt der Aluminiumgehalt 0,3 Proc. und nähert er sich dem kritischen Punkt für die Einwirkung auf die Graphitabscheidung, so verschwinden auch die Unregelmässigkeiten in der Graphitmenge. Zwischen 0,23 und 1,78 Proc. Aluminium sind die langsam erkalteten Proben durchwegs grau und enthalten alle etwa 3 Proc. Graphit; bei grösseren Zusätzen nimmt die Graphitmenge ab und beträgt bei 11,8 Proc. Aluminium nur 0,2 Proc.; auch ist die Erkaltungszeit hier ohne Einfluss. Auffallend ist, dass in keinem Fall der Kohlenstoff vollständig als Graphit abgeschieden wurde, weder bei raschem noch bei langsamem Erkalten. Silicium scheint wirklich einen grösseren Einfluss auszuüben, so dass stark Silicium-haltiges Roheisen oft genug keinen Kohlenstoff gebunden enthält. Der Einfluss kleiner Aluminiumgehalte ist viel stärker, denn schon bei einem Gehalte von 0,5 Proc. wird das Graphitmaximum abgeschieden.

Zink.

Zinkretorte. Fig. 115a zeigt den Querschnitt, Fig. 115b den Längsschnitt der Retorte von J. L. Babé und A. Tricart (D. R. P. Nr. 119 518). Die Retorten bestehen im Wesentlichen aus einem langen Rohre *a* aus feuerfestem Material von geeigneter Zusammensetzung, z. B. aus Magnesia. Im Innern dieses Rohres *a* befindet sich ein Rohr aus dünnem Eisenblech; zwischen diesem Rohr und der Retortenwandung ist ein Zwischenraum *c*, welcher mit einem Gemenge aus 95 Th. gebrannter Magnesia und 5 Th. gebranntem Kalk ausgefüllt ist. Bei sehr starker Erhitzung wird das Eisen weich und verbindet sich mit dieser Ausfütterung, welche bei dieser Temperatur sehr fest ist. Eine solche Retorte ist mehrere Wochen widerstandsfähig gegen das lebhafteste Feuer. Die Einführung der Beschickung in die Retorte geschieht durch den Spund *d*. Das Zink wird in der Vorlage *e* gesammelt, welche sich an jede Retorte

Fig. 115a und b.

anschliesst. Demnach geschieht die Einführung des Gemisches von einer Seite der Retorte her, die Ansammlung des Zinks auf der anderen. Die Retorten *f* sind in bekannter Weise in zwei oder mehreren Reihen über einander in dem Ofen angeordnet.

Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation von J. L. Babé und A. Tricart (D. R. P. Nr. 121 801) besteht darin, dass ein Gemisch von Zinkerz o. dgl., Soda und Kohle erhitzt wird. Ein Gemisch von Zinkerz, Soda und Kohle in passenden Mengenverhältnissen und besonders in folgenden:

Zinkerz	1000 k
Soda	150 „
Kohle	100 „

ermöglicht es, mit einer dem gewöhnlichen Ofen gleichen Temperatur das Zink erheblich schneller zu gewinnen als nur ein einfaches Gemisch von Galmei und Kohle. Ausserdem ist dieses Gemisch stets zinkreicher, als das Gemisch von Galmei und Kohle allein, denn bei dem letzteren bedarf man zur Reduction von 1 t Galmei 350 bis 400 k Kohle. Zinkreiche Erze werden unmittelbar in den Retorten in der angegebenen Weise behandelt. Zinkarme Erze werden dagegen zunächst, nachdem sie unter Zusatz von Soda und Kohle brikettirt sind, im Ofen auf Zinkrauch verarbeitet. Der gewonnene Zinkrauch wird darauf von Neuem mit einer geringen Menge Soda und Kohle vermischt und in Retorten behandelt. Dieser Zinkrauch gibt sehr leicht sein Metall ab, viel leichter als das rohe gebrannte Erz. — Handelt es sich um einen calcinirten Galmei von 20 Proc., so löst man 80 k Soda in 250 *l* Wasser und bringt in den Behälter, wo die Behandlung vor sich geht, 1 t Erz. Darauf fügt man 30 k Koks oder gestossene Holzkohle zu. So erhält man einen Schlamm, der, nachdem er getrocknet ist, mit einem Spaten abgestochen und in Brikettform gebracht und beliebig getrocknet wird. Diese Briketts werden darauf in der erwähnten Weise behandelt und man erhält 250 k Condensationsproducte, die 60 bis 70 Proc. Zink enthalten. Dieses Product wird in die Retorten eingeführt und mit 30 bis 40 k Soda und mit 30 k Koks oder gestossener Holzkohle gemischt. Nach einer zweistündigen Behandlung bei 800 bis 1000° erhält man ungefähr 160 bis 170 k metallisches Zink aus der verarbeiteten Tonne Erz.

Retortenofen mit Regenerativfeuerung[1]). Nach Ch. F. Neureuther (D. R. P. Nr. 125 399) sind die Regeneratoren 1, 2, 3 und 4 (Fig. 116 S. 270) unterhalb der Verbrennungskammer 5 so angeordnet, dass die Züge in die Mitte der Verbrennungskammer eintreten. Die Verbrennungskammer wird von seitlichem Mauerwerk umschlossen, und es sind in den Längswänden gusseiserne Rahmen aus senkrechten und wagrechten Platten 6, 7 eingelassen. Diese besitzen Verankerungsansätze 8, welche auch als Widerlager für das Deckengewölbe 9 dienen. Die Scheide-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1901), Bd. 2, S. 332.

wand 10 ist mit Absätzen 11 versehen, auf welchen die hinteren Retortenenden liegen, während die vorderen Enden durch die oben erwähnten gusseisernen Platten 7 getragen werden. Die Scheidewand 10 reicht fast bis zum Gewölbe 9 und theilt so die Verbrennungskammer 5 in zwei Abtheilungen 13 und 14, die oberhalb der Zwischenwand mit einander in Verbindung stehen. Jede Abtheilung enthält z. B. fünf Reihen der Retorten 12, von denen die oberste in der Höhe der oberen Fläche der Zwischenwand 10 liegt. Der Ofen hat zu beiden Seiten der mittleren Wand je eine Luftkammer 1, 4 und eine Gaskammer 2, 3, welche Kammern durch die üblichen Schächte mit den Umschaltklappen in Verbindung stehen. Eine Reihe von Zügen 18, die abwechselnd mit den Gas- und Luftkammern der einen Ofenabtheilung in Verbindung stehen, gehen auf der einen Seite der Zwischenwand 10 nach oben, ebenso ist dies mit den Zügen 19 der anderen Ofenhälfte der Fall. Die Züge 18 stehen durch die Oeffnungen 20 mit dem Boden der Abtheilung 13 der Verbrennungskammer in Verbindung, während die oberen Oeffnungen 22, 23 in verschiedenen Höhen unterhalb der Retortenreihen in die Verbrennungskammer münden, so dass das aus den Zügen austretende Gas bez. die heisse Luft gegen die Decke der Abtheilung hingeleitet werden, ehe beide Gasarten in das Innere der Kammer eintreten und daselbst verbrennen. In derselben Weise erfolgt die Zuführung von Gas und Luft durch die Kanäle 19 und die Oeffnungen 21, 24 und 25 zu der Abtheilung 14. Die unteren Oeffnungen 20 und 21 sind von grösserer Weite wie die oben liegenden, um die Hauptmenge des Gasgemisches in die unter den Retorten befindlichen Räume 26 zu leiten und daselbst die lebhafteste Verbrennung und grösste Hitze zu erzeugen, während das von den oberen Zugöffnungen gelieferte Gasgemisch nur dazu dient, die Temperaturunterschiede auszugleichen und so eine Ersparniss an Brennmaterial zu ergeben. Der untere Theil der Zwischenwand 10 ist genügend stark, um die Züge und deren Mündungen aufzunehmen, der obere Theil dagegen so gestaltet, dass in den oberen Reihen längere Retorten zur Verwendung kommen können. — Bei Benutzung des Ofens zur Zinkdestillation gelangen z. B. die durch

Fig. 116.

die Umschaltvorrichtung eintretenden Gase und die Luft zunächst in die Kammern 1, 2 und sodann in die Züge 18, um durch die unteren Oeffnungen 20 in den Raum 26 der Abtheilung 13 zu gelangen, daselbst zu brennen und die Retortenreihen zu durchstreichen, während ein Theil der Generativgase aus den Oeffnungen 22 und 23 austretend unter den oberen Retortenreihen zur Verbrennung gelangt; die Flammen und Feuerungsgase nehmen alsdann ihren Weg über die Zwischenwand 10 und durchstreichen die Retortenreihen der Abtheilung 14, um durch die Oeffnungen 25, 24 und 21 in die Züge 19 zu gelangen, von wo aus dieselben, durch die Generatoren 3 und 4 gehend, in den Schornstein abziehen. Diesen Weg nehmen die Verbrennungsgase und Flammen so lange, bis dem Zug derselben durch die Umschaltvorrichtung der entgegengesetzte Weg gegeben wird, so dass die Gase nun durch die Generatoren 3 und 4 erhitzt werden und durch die Züge 19 und die Oeffnungen 21, 24, 25 in die Abtheilung 14 treten, um ihre Verbrennungswärme an die daselbst befindlichen Retorten abzugeben und schliesslich durch die Abtheilung 13 und die Generatoren 1, 2 abzuziehen. Indem also das Gas und die Luft in verschiedenen Höhen oberhalb der Sohle der Verbrennungsabtheilungen in diese und zwischen die Retortenreihen treten, werden alle Retorten auf dieselbe Temperatur erhitzt, so dass die Destillation in den oberen Reihen ebenso schnell wie in den unteren erfolgt. Durch die höhere Hitze, wie sie bei dem neuen Ofen auch den obersten Retortenreihen zu Theil wird, werden in letzteren auch die schwer aufschliessbaren Erzarten und Oxyde reducirt, ebenso die Bildung von Zinksilicaten vermindert, so dass also eine grössere Ausbeute an Zink erfolgt.

Schachtofen zur Zinkgewinnung mit getrenntem Schmelz- und Reductionsraum. Nach A. Sebillot (D. R. P. Nr. 117614) ist der Ofenschacht in seinem unteren Theile durch eine Scheidewand getheilt, zu dem Zwecke, sowohl den Schmelzraum als auch den Reductionsraum durch eine gemeinsame Beschickungsöffnung zu beschicken und die schweren Metalldämpfe durch in dem unteren Theile der Scheidewand angebrachte Oeffnungen in den Reductionsraum und von dort in eine Verdichtungskammer, die leichteren Verbrennungsproducte aus beiden Schachträumen dagegen in eine gemeinsame Kammer treten zu lassen.

Nach ferneren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 122126) werden Zinkschachtöfen mit einer Niederschlagkammer verbunden, welche so eingerichtet ist, dass sowohl die leichteren Verbrennungsproducte als auch die schwereren Metalldämpfe, z. B. Bleidämpfe, von den eigentlichen Zinkdämpfen geschieden und gesondert verdichtet und abgelagert werden. Nach Fig. 117 u. 118 (S. 272) ist der Schachtofen durch eine oben absetzende Scheidewand *b* in den Schmelzraum *a* und den Reductionsraum *p* getheilt. Das Röhrensystem *c* führt die Verbrennungsluft zu. Die Metalldämpfe entweichen durch die Oeffnungen *d* in den Reductionsraum *p*, unter welchem eine Feuerung mit Rost *q* angeordnet ist. Dem Schachtofen ist eine zweitheilige Niederschlagkammer angebaut, welche durch die Oeff-

nungen *g* der Zwischenwand *f* mit den Räumen *a* und *p* in Verbindung steht. Die untere Kammer *h* ist mit Scheidewänden *i* versehen, die in bekannter Weise abwechselnd oben und unten absetzen. Am Boden



Fig. 118.

dieser Kammer sind neben einander liegend zwischen geneigten Abflussebenen mehrere Sümpfe *j* angeordnet. Hinter den Sümpfen befindet sich eine Anschlusskammer *l*, über welcher sich der Schornstein *m* mit einem Schieber *n* zur Regelung des Zuges erhebt. Die obere Kammer *o* ist gleichfalls mit den Scheidewänden i^1 ausgestattet. Die leichteren Verbrennungsproducte und Dämpfe strömen aus den Räumen *a* und *p* durch die obere Oeffnung g^1 in die Kammer *o* und werden hier verdichtet unter gleichzeitiger Ablagerung des Flugstaubes. Die schweren Metalldämpfe gelangen aus dem Schmelzraum *a* durch die Oeffnungen *d* in den Reductionsraum *p*, werden hier gereinigt und treten alsdann durch die unteren Oeffnungen *g* in die untere Verdichtungskammer *h* ein. Hier findet die Verdichtung der Dämpfe statt, welche durch die Scheidewände *i* begünstigt wird. Das flüssige Metall lagert sich in den Sümpfen *j* ab und wird hier von Zeit zu Zeit in bekannter Weise abgestochen. Die Anordnung mehrerer Sümpfe *j* zwischen Scheidewänden *i* hat den Zweck und die Wirkung, das Zink von dem mitgeführten Blei zu scheiden. Die Bleidämpfe verdichten sich schneller als die Zinkdämpfe und lagern sich daher in dem ersten Sumpf ab. Der zweite Sumpf enthält schon grösstentheils Zink mit nur wenig Blei vermischt, während der letzte Sumpf

reines Zink enthält. In der Anschlusskammer *l* lagert sich der Rest der Metalldämpfe in festem Zustande als Metallstaub ab.

Zur Gewinnung von Zink aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken trennt die Chemische Fabrik Innerste Thal (D. R. P. Nr. 126452) die Gesammtschlacken nach dem spec. Gewicht und behandelt die so erhaltenen Theilschlacken, für sich gesondert, durch Destillation. Die Schlacken, welche in Brocken von 20 bis 40 k Gewicht fallen, werden nach Vorzerkleinerung in Kugelmühlen möglichst fein gemahlen. Dann werden die Schlacken durch ein Sieb von 85 bis 90 Maschen getrieben, um alsdann nach dem spec. Gewicht getrennt zu werden, was sowohl nach dem Schlemm- als auch nach dem Setzverfahren glatt von statten geht. — Ein Rührkessel von etwa 1,5 m Durchmesser, mit kräftigem Rührwerk versehen, welches 6 bis 8 Umdrehungen in der Minute macht, wird zu $^3/_4$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt; darauf wird das Rührwerk angestellt und nunmehr ein ganz regelmässiger Strom von fein gemahlenen Schlacken zugeführt. An der einen Seite hat der Rührkessel ein Wasserrohr von etwa 20 cm lichter Weite, durch das fortwährend frisches Wasser auf den Boden des Rührkessels zufliesst. 20 cm vom oberen Rande des Kessels ist ein etwa 20 cm weites Abflussrohr angebracht, durch das die abgeschlemmten Schlacken abfliessen. Das Abflussrohr mündet in ein Gefluder aus Holz mit geringem Gefälle. Die dort sich noch absetzenden Schlacken von höherem spec. Gewicht gelangen in den Rührkessel zurück. Das Abgeschlemmte wird in Bassins aufgefangen und von dort durch eine Pumpe der Filterpresse zugeführt. Die Kuchen aus der Filterpresse werden getrocknet und gemahlen. Der Boden des Rührkessels ist mit einem Scheibenhahn von 20 cm lichter Weite versehen. Unter dem Kessel befindet sich ein Filter. Nach etwa 3 Stunden wird der Wasserzufluss unterbrochen, der Scheibenhahn geöffnet, der Inhalt des Rührkessels auf das Filter entleert und die Schlacken nach dem Abfiltriren getrocknet. — Die Gesammtschlacken haben gemahlen ein spec. Gewicht von 2,22 bis 2,27 und lassen sich zerlegen in Schlacken vom spec. Gewicht:

I. von 2,37 bis 2,40.
II. von 1,90 bis 1,92.

Schlacken I verbleiben im Rührkessel, Schlacken II werden abgeschlemmt. Die Schlacken I bestehen im Wesentlichen aus einer Verbindung von Baryum-Eisen-Zinksulfid mit etwa 10 Proc. SiO_2, entsprechend etwa

$$\left.\begin{matrix} BaS \\ FeS \\ ZnS \end{matrix}\right\} SiO_2.$$

Die Schlacken II enthalten, neben geringen Mengen dieses Körpers, namentlich Thonerde und Kalkverbindungen mit ZnO und Eisenverbindungen. Diese nach dem spec. Gewicht von einander getrennten Schlacken I und II werden gesondert für sich mit Kalk und Kohle innig

gemengt, um auf Zink abgetrieben zu werden. Bewährt hat sich das Verhältniss von 200 k nach dem spec. Gewicht getrennten Schlacken mit 100 k Magerkohle und 70 k Kalkhydrat. Es treten beim Abtreiben von Zink dann folgende Reactionen ein:

$$\left.\begin{matrix} BaS \\ FeS \\ ZnS \end{matrix}\right\} SiO_2 + Ca(OH)_2 + C = \left.\begin{matrix} BaS \\ FeS \\ CaS \end{matrix}\right\} SiO_2 + ZnO + H_2O + C.$$

Wasserdampf entweicht und es bilden

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen, wird nach K. Picard (D. R. P. Nr. 122 663) das Erz in zerkleinertem Zustande auf Metalloxyde vorgeröstet und hierauf zwecks feiner Vertheilung und Verhinderung des die Wände der Retorte schädigenden Abschmelzens der Metalle, hauptsächlich des Bleies, mit einer beim Erhitzen kokenden kohlenstoffhaltigen Substanz, vortheilhaft in Form von mit dem Erz hergestellten Briketts bei hoher Temperatur in Retorten oder dergl. reducirt, wobei das Zink durch Destillation abgeschieden wird, während das Blei und die übrigen Metalle in feiner Vertheilung in dem Koks zurückgehalten und in geeigneter Weise gewonnen werden. — Das Erz wird zunächst in zerkleinertem Zustande einer oxydirenden Röstung in einem Flammofen ausgesetzt, zu dem Zwecke, einen Meistbetrag von Metalloxyden und einen Mindestbetrag von Sulfaten zu erhalten. Da nach dieser ersten Röstung noch nicht alle vorhandenen Bleisulfide in Bleioxyde umgesetzt sind, werden die Erze mit einem Zusatz von Kohle, Kohlenklein oder anderen kohlenstoffhaltigen Materialien nach der ersten Röstung im Ofen selbst gemischt und zu einer neuerlichen Zersetzung der Sulfate wieder erhitzt. Dadurch wird ein grosser Procentsatz der Bleisulfide in Bleioxyde umgesetzt, während die Menge der noch vorhandenen Bleisulfate, praktisch genommen, unwesentlich ist. Der Betrag des Kohlenstoffzusatzes richtet sich wesentlich nach der Zusammensetzung der Erze selbst, wird jedoch durchschnittlich 10 Proc. der Erzladung nicht übersteigen. Das so geröstete Erz wird hierauf dem Ofen entnommen und neuerdings mit Kohle oder mit einer Mischung versetzt, welche beim Erhitzen einen Koks bildet, und in einer Retorte oder einem Muffelofen bei Luftabschluss auf die Destillationstemperatur von Zink erhitzt, wobei eine Berührung der Erze mit den Flammen bez. Gasen vermieden werden soll. Das Endproduct dieses Verfahrens ist metallisches Zink und metallisches Blei, welche sich unter Entwickelung von Kohlenoxydgas als freie Metalle abscheiden.

$$ZnO + C = Zn + CO$$
$$PbO + C = Pb + CO.$$

Bei der hohen Temperatur im Ofen wird das Zink in Form von Dampf abgegeben und in bekannter Weise in einer Vorlage oder dergl. verflüssigt. Blei, Gold, Silber oder sonstige werthvolle Metalle bleiben

in der Retorte zurück und können durch folgerichtige Abschmelzung einzeln gewonnen werden.

Zum Aufschliessen von Zink und Baryum haltigen Kupferschlacken mittels Natriumsulfats setzt F. Brünjes (D. R. P. Nr. 122 091) so viel Kohle zu, dass nur etwa die Hälfte des zugegebenen Natriumsulfats zu Natriumsulfid reducirt wird, um beim Auswaschen der Schmelze einen im Wesentlichen aus Baryumsulfat und Zinksulfid bestehenden Rückstand zu erhalten. — Die feingemahlenen Schlacken werden mit 50 bis 70 Proc. Natriumsulfat und 10 bis 20 Proc. Reductionskohle innig gemengt und geglüht. Die Menge der Reductionskohle muss so berechnet werden, dass etwa nur die Hälfte des angewendeten Natriumsulfats zu Natriumsulfid reducirt wird. Die Reduction wird vortheilhaft im Sodaofen vorgenommen. — Sobald die Schmelze, welche anfangs dünnflüssig ist, anfängt breiartig zu werden, wird sie ausgezogen, um in geschlossenen Kästen unter Luftabschluss zu erkalten. Es sollen bei der Schmelze folgende Reactionen auftreten:

$$BaS + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2S.$$

Na_2S findet in der Schmelze freies ZnO vor. Nun bilden:

$$ZnO + Na_2S = ZnS + Na_2O.$$

Das gebildete Na_2O zerlegt das kieselsaure Zinkoxyd unter Bildung von Zinkoxyd, Natron und Kieselsäure. Die der Schmelze hinzugefügte Reductionskohle bildet mit Natriumsulfat, unter Reduction: Na_2S. Nun bilden:

$$ZnO + Na_2O + Na_2S = ZnS + 2Na_2O.$$

Weiter bildet das in der Schlacke als Eisensulfid vorhandene Eisen mit Na_2S die Doppelverbindung von Eisen-Natriumsulfid. Die fertige Schmelze wird mit Wasser gewaschen, bis keine alkalische Reaction vorhanden ist. Man erhält dann, als Endproduct, ein sehr zartes, feines Pulver, welches im Wesentlichen aus Zinksulfid mit Baryumsulfat besteht. Dasselbe wird getrocknet und gemahlen und kann zur Herstellung von Farben Verwendung finden. Will man die Schlacken nicht auf obige Zinkverbindung verarbeiten, so gibt man die für die Schmelze nöthige Menge von Reductionskohle hinzu, um alles Natriumsulfat in Natriumsulfid überzuführen. Aus der Schmelze lässt sich dann die Doppelverbindung Baryum-Eisen-Natriumsulfid ausziehen. Fast reines Zinksulfid bleibt zurück, das in bekannter Weise auf Zink zu Gute gemacht wird. Das Natriumsulfat + Kohle kann in diesem Falle durch Natriumsulfid ersetzt werden. Das Natriumsulfat kann durch das Bisulfat und das Natronsalz überhaupt durch das entsprechende Kalisalz oder durch Gemenge von Natron und Kalisalzen ersetzt werden.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Zinkerzen und zinkhaltigen Abfällen wird nach J. Nothmann (D. R. P. Nr. 118 291) das zerkleinerte Erz in einen Elektrolysirbottich eingetragen und in directe Berührung mit den Kathoden gebracht, wobei als Elektrolyt alkalische Laugen oder neutrale Salze, wie schwefelsaures Ammonium, Chlorammonium, schwefelsaures Natron u. dgl. allein oder in Zusammen-

setzung mit anderen Salzen verwendet werden, je nach Zusammensetzung des Erzes, und je nachdem die Ausscheidung je eines Begleiters des Zinks an der Kathode begünstigt oder erschwert werden soll. Mit Ausnahme ungerösteter Blende lassen sich die Erze, sowohl Oxyde wie Carbonate, ohne weitere Vorbereitungen verarbeiten.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink unter Anwendung von unlöslichen Anoden und feststehenden oder bewegten Kathoden aus Zink oder Eisen erhöht G. Eschellmann (D. R. P. Nr. 117067) zum Zwecke der Verhütung der Zackenbildung den Laugenwiderstand an den Rändern der Kathode durch Anwendung einer die Anode überragenden Kathode. Fig. 119 zeigt den Apparat in einem Längsschnitt. Fig. 120 in einem Querschnitt nach *2-2* (Fig. 119) und

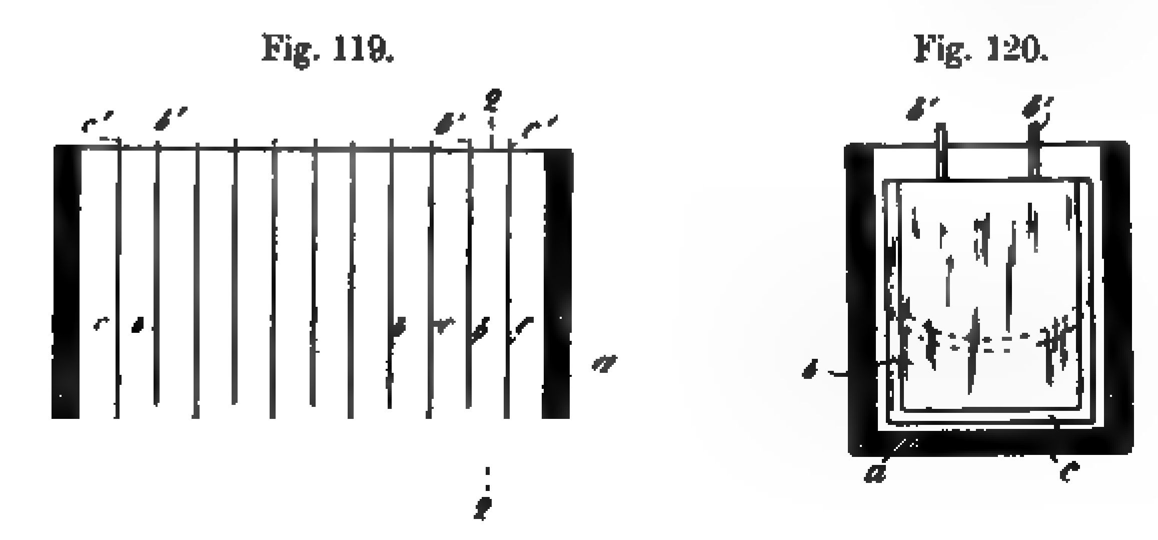


Fig. 119. Fig. 120.

Fig. 121.

Fig. 121 in der Oberansicht. *a* ist das aus Holz hergestellte Elektrolysirgefäss, *b* sind die unlöslichen, z. B. aus Kohlenplatten bestehenden Anoden, *c* die z. B. aus Zinkblech bestehenden Kathoden, und $b^1 c^1$ die Verbindungen der Elektroden mit der Stromquelle. Die Elektroden können auch, wie in Fig. 120 punktirt, mehr halbkreisförmig gestaltet werden. Die Grösse der Ueberragung richtet sich nach der Grösse der Anoden und beträgt im Allgemeinen nur einige Procent.

Nach ferneren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 124622) sucht er eine dichte Beschaffenheit des Niederschlages durch Anwendung eines auf- und abschwankenden (undulirenden) Stromes zu erzielen. Es wurde festgestellt, dass man dem erstrebten Ziele dadurch erheblich näher kommt, dass man den Strom bei öfterer Wiederholung in der Zeiteinheit regelmässig (symmetrisch) auf- und abschwanken lässt, so dass er dabei immer über Null gespannt bleibt. So wurde unter Anwendung einer in Bewegung gehaltenen NaCl, $ZnCl_2$ Lauge mit Kohlenplatten als Anoden und Zinkblechen als Kathoden vermittels eines in der Secunde etwa

20 mal von 5 bis 20 Ampères undulirenden Stromes ein erheblich besserer Zinkniederschlag erzielt als ohne Anwendung der gekennzeichneten Stromundulation.

Elektrolytische Zinkgewinnung unter Anwendung unlöslicher Anoden verbindet J. Rontschewsky (Z. Elektr. 7, 21) mit der Gewinnung von Bleisuperoxyd. Versuche ergaben: 1. Die Ausbeute an frei abfallendem Bleisuperoxyd ist abhängig von der Concentration und der Temperatur des Elektrolyten; ferner von seinem Gehalt an Natriumchlorat und der Stromdichte an der Anode. 2. Mit der Verdünnung des Elektrolyten wächst die Ausbeute an Bleisuperoxyd. 3. Letztere erreicht bei 7,5proc. und concentrirteren Lösungen (an $ZnSO_4$) ihr Maximum bei einem Gehalt von 0,75 Proc. Natriumchlorat und einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qd. 4. Die günstigste Temperatur beträgt 15°. 5. Versuche mit höheren Aufsteiggeschwindigkeiten zeigten, wenn auch nicht quantitativ durchgeführt, unzweifelhaft, dass mit dem Wachsen derselben der Abfall bedeutend zunimmt.

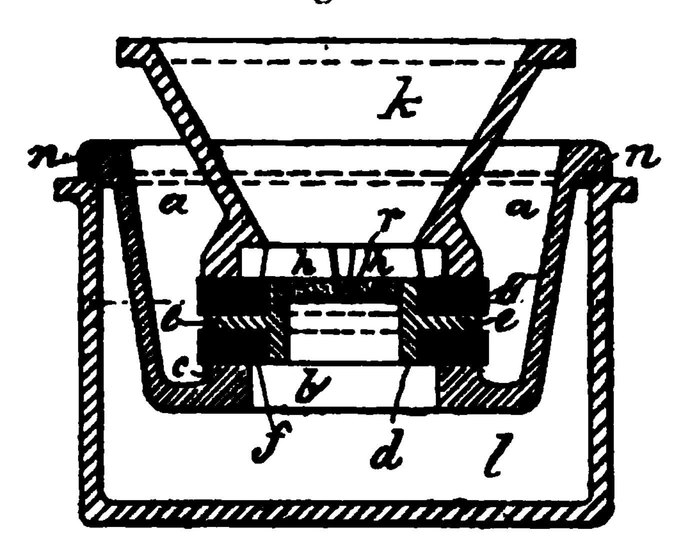
Sonstige Metalle und Legirungen.

Herstellung von Kaliumnatriumlegirungen im Vacuum. G. F. Jaubert (D. R. P. Nr. 122 544) hat ermittelt, dass, wenn man unter gewissen Bedingungen Kalium auf Aetznatron oder Natrium auf Aetzkali wirken lässt, man flüssige Legirungen oder Mischungen von Kalium und Natrium erhält, die bis ungefähr 80 Proc. Kalium enthalten. Man giesst z. B. in einen geeigneten Behälter, der auf dem Oelbad erhitzt und mit einer Einrichtung zur Herstellung der Luftleere ausgestattet ist, 4 Th. gut getrocknetes Aetznatron und 12 Th. metallisches Kalium. Bei etwa 200 bis 250° bemerkt man eine ziemlich lebhafte Wirkung; man steigert die Temperatur bis nahezu auf 300° und lässt dann abkühlen. Es findet sich am Boden des Behälters eine Schicht von Aetzalkali und über derselben ein flüssiger Bodensatz vor, den man abgiesst und unter Petroleum aufbewahrt. Die Analyse ergab, dass dieser Bodensatz etwa 77 Proc. Kalium und 23 Proc. Natrium enthielt und nahezu genau der Formel NaK_2 entsprach. — Man erhitzt auf dem Oelbad und in der Luftleere ein Gemisch von 8 Th. Aetzkali und 5 Th. Natrium; bei 225° tritt eine sehr lebhafte Wirkung auf und der Arbeitsvorgang kann als beendigt betrachtet werden. Für eine grössere Sicherheit erhitzt man nichtsdestoweniger bis auf etwa 250 bis 275°, lässt dann abkühlen und giesst die gebildete Legirung ab. Diese Legirung entspricht ganz erheblich der Formel NaK, denn sie enthält 63 Proc. Kalium und 37 Proc. Natrium. Durch Aenderung der Mischungsverhältnisse der in diesen beiden Beispielen auf einander wirkenden Körper erhält man Legirungen mit einem Gehalt von 0 bis etwa 80 Proc. Kalium. Die so erhaltenen Legirungen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und ähneln dem Quecksilber; sie sind viel leichter als Wasser und schwimmen auf schwerem Petroleum. Sie lassen sich sehr

leicht oxydiren und schon in der Kälte überziehen sie sich mit einer schwärzlichen Oxydschicht. Sie wirken in vielen Fällen, in denen das Natrium ohne Wirkung ist.

Elektrolytische Gewinnung von Leichtmetallen. E. Haag (D. R. P. Nr. 125 004) empfiehlt, dicht unter dem Kohlenrost der Zersetzungszelle eine Schicht aus durchlässigem, hitzebeständigem Stoff (z. B. Glaswolle, Asbest u. dgl.) anzuordnen, welche das Aufsteigen der abgeschiedenen Metallkügelchen verhindert. Ein Behälter *a* (Fig. 122) trägt auf dem nach innen gekehrten Rande *c* seiner Bodenöffnung *b* einen Aufsatz, der aus einem Cylinder *d* mit Flantsch *e* und beiderseitig auf den Cylinder aufgeschobenen Ringscheiben *fg* aus leitendem, hitzebeständigem Stoff (zweckmässig Kohle) besteht. Wie ersichtlich, überragt dabei die untere Scheibe *f* den Rand *c* nach innen. Auf dem Innenrand der oberen Scheibe *g* ruht ein Rost, dessen Stäbe *h* gleichfalls aus hitzebeständigem Stoff bestehen, während ein Beschickungstrichter *k* sich auf den von den Roststäben freigelassenen oberen Theil des Ringes *g* stützt. Die Schmelze befindet sich in einem Gefäss *l*, auf dessen Rand sich der in dasselbe einzusetzende Behälter *a* mit seinem oberen Flantsch *n* stützt. — Der Strom wird in geeigneter Weise dem Ring *f* zugeführt, geht dann über ihn und durch die denselben berührende Schmelze oder Legirung und die darüber lagernde Schicht des Elektrolyten hindurch zum Rost *h* und von diesem über den ihn berührenden Ring *g* durch zweckmässige Weiterleitung zur Stromquelle zurück. Zwischen dem Kathodenspiegel *l* und *g* und dem Anodenrost befindet sich die durchlässige Einlage *r* aus Glaswolle oder Asbest. Es ist ersichtlich, dass bei dieser Anordnung die im Kathodenspiegel ausgeschiedenen Metallkügelchen am Aufsteigen durch den Elektrolyten hindurch verhindert sind.

Fig. 122.



Elektrolytische Gewinnung von Leichtmetallen. Nach E. Haag (D. R. P. Nr. 125 337) bestehen die Mängel der bisherigen Vorrichtungen, wie sie z. B. in den Pat. 105 572 u. 74 530 beschrieben sind, darin, dass die trichterförmige Zersetzungszelle häufig springt und der Elektrolyt selbst zum Erstarren neigt bez. die Abflussöffnung der Zelle zuweilen versetzt. Die gemeinsame Ursache dieser Uebelstände beruht in der ungleichmässigen Vertheilung der zugeführten Wärme über den Behälter und in plötzlichen Temperaturschwankungen des Elektrolyten. Diese Uebelstände sollen dadurch beseitigt werden, dass die Zelle während der Elektrolyse mit einer Flüssigkeit von hohem Siedepunkte (z. B. Paraffin) umschlossen gehalten wird, welcher die Wärme zugeführt wird, und die ihrerseits eine allmähliche gleichmässige Erhitzung sowie Abkühlung des Behälters und des Elektrolyten bewirkt

und während der Elektrolyse die Temperatur constant erhält. — Ein Behälter *a* (Fig. 123) trägt auf einem nach innen gekehrten, die Bodenöffnung *b* bildenden Flantsch *c* einen Aufsatz, der aus einem Cylinder *d* mit Flantsch *e* und beiderseitig auf den Cylinder aufgeschobenen Ringscheiben *fg* aus einem leitenden hitzebeständigen Stoff (zweckmässig Kohle) besteht. Es überragt dabei die untere Scheibe *f* den Flantsch *c* nach innen. Auf dem Innenrand der oberen Scheibe *g* ruht ein Rost, dessen Stäbe *h* gleichfalls aus einem hitzebeständigen leitenden Stoff bestehen, während der über die Enden der Roststäbe übergreifende Beschickungstrichter *k* sich mit einem Flantsch auf den von den Roststäben freigelassenen Theil des Ringes *g* stützt. Der Rost *h* ist mit zwei Stiften *t* und *t*¹ versehen, die als Handhaben dienen und aus leitendem Stoff bestehen, so dass an einem derselben, z. B. *t*¹, ein Draht *s* angeschlossen werden kann, zum Zwecke der weiter unten erwähnten Rückleitung des Stromes. Der Behälter *a* dient zur Aufnahme der erwähnten Flüssigkeit mit hohem Siedepunkt (Paraffin), welche die allmähliche Erhitzung und Abkühlung des Trichters *k* vermittelt und den flüssigen Elektrolyten in demselben während der Elektrolyse auf constanter Temperatur erhält. Der Behälter *a* besteht aus zwei in einander gesetzten Gefässen, die einen dampfdicht verschlossenen Hohlraum *u* zwischen sich lassen. In diesen Hohlraum wird in geeigneter Weise, z. B. mittels eines Rohres *l*, überhitzter Dampf geleitet, der dazu dient, die oben erwähnte Flüssigkeit (Paraffin) auf constanter Temperatur zu erhalten. Die schmelzflüssige Metallkathode befindet sich in einem Gefäss *i*, auf dessen Rand sich der in dasselbe einzusetzende Behälter *a* mit seinem oberen Flantsch *n* stützt. — Mit *D-E* ist der Kathodenspiegel bezeichnet. Der Strom wird durch den Polschuh *r* dem Ring *f* zugeführt, geht dann über ihn und durch die denselben berührende Schmelze und die darüber lagernde Schicht des Elektrolyten hindurch zum Rost *h* und von diesem durch den Stift *t*¹ und den Draht *s* zur Stromquelle zurück.

Fig. 123.

Das Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder deren Legirungen auf elektrolytischem Wege von E. Mies (D. R. P. Nr. 125 799) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Bad während der Elektrolyse unter sehr hohen Druck setzt. Hierdurch wird erreicht, dass man Metalle von besonderer Zugfestigkeit, Dichte und

Stärke erhält, z. B. Hartkupfer, Geschützbronze, Messing-, Silber-, Nickel-, Chromstahl u. s. w., also besonders Metallstahle, deren Herstellung bisher auf elektrolytischem Wege nicht bekannt war, und welche noch härter sind als die auf chemischem Wege und durch Bearbeitung gewonnenen Metalle. Der Druck von 100 bis 500 Atm. wird auf das Bad in einem Autoclaven ausgeübt. — In Fig. 124 zeigt *A* ein starkwandiges Gehäuse aus Metall, dessen innere Wandung mit einer dünnen Platinschicht *C* bekleidet ist, und welches zur Aufnahme der zu elektrolysirenden Flüssigkeit dient, z. B. einer wässerigen Eisen- und Nickelsulfatlösung, wenn man Nickelstahl erzeugen will. Dieses Gefäss *A* kann durch den Deckel *B* mittels des Bügels *K*, welcher mit seinen beiden Unterschenkeln unter den Ring *J* greift, und der Druckschraube *L* fest und luftdicht verschlossen werden. Um ein Zerplatzen des Gefässes zu verhindern, befindets ich in dem Deckel *B* ein Sicherheitsventil *D* mit dem Hebel *E*, welches ausserdem mit zwei Gewindestutzen versehen ist, von denen der eine mit einem Manometer, der andere mit der Druckleitung in Verbindung steht. Der Strom tritt bei der Klemmschraube *S* ein, theilt sich dem ganzen Gehäuse mit und tritt durch den Platindraht *H* aus, welcher in dem Deckel *B* in einem Glasrohr *G* behufs Isolirung eingeschmolzen ist und in das Innere des Gefässes reicht.

Fig. 124.

Elektrolytische Zelle für Schmelzen. Nach J. D. Darling (D. R. P. Nr. 118178) soll bei in Metallwänden eingefassten Diaphragmen die vorzeitige Zerstörung der Metallwände dadurch vermieden werden, dass eine dieser Wände oder beide mit dem positiven Zuleitungsdraht der Zelle verbunden werden.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür nach E. Merck (D. R. P. Nr. 126839) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine heisse Lösung von Eisenchlorür unter Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft. In ein Elektrolysirgefäss, welches Anoden aus Eisen und eine bewegliche Kathode aus geeignetem Metall, oder auch eine feststehende Kathode und eine ent-

sprechende Rühr- oder Kreislaufvorrichtung für den Elektrolyten enthält, wird eine Lösung von 100 k Eisenchlorür in 100 k Wasser eingefüllt. Man erwärmt nun den Elektrolyten auf ungefähr 70°, setzt die mechanischen Vorrichtungen in Bewegung und leitet sodann einen Strom von 3 bis 4 A/qd Kathodenfläche ein. Sowie der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird er mitsammt der Kathode rasch aus dem Bade entfernt und nach dem Ablösen der ersteren gewaschen und getrocknet.

Zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weissblech, Legirungen o. dgl. bez. zur Reinigung des Rohzinns wird nach P. Bergsoe (D. R. P. Nr. 126 949) das Zinn aus dem Rohmaterial nach geeigneter Reinigung und mechanischer Zubereitung mit Hilfe von Stanniverbindungen ausserhalb des Stromkreises in Lösung gebracht; die so erhaltene Zinnlösung wird bei Anwendung unlöslicher Anoden der Elektrolyse unterworfen, wodurch das Zinn in reinem Zustande unter Regeneration des Lösungsmittels niedergeschlagen wird; der Elektrolyt durchfliesst in ununterbrochenem Strome die Bäder und das (aus demselben rückgebildete) Lösungsmittel wird nach dem Verlassen des letzten Bades auf das zinnhaltige Material zurückgeleitet, um nach erfolgter Lösung einer neuen Menge von Zinn von Neuem den Kreislauf zu beginnen. — Die Auflösung und die Elektrolyse können in einem gemeinschaftlichen Behälter zur Ausführung gebracht werden. In der Praxis empfiehlt es sich jedoch, die beiden Vorgänge gleichzeitig in getrennten Behältern verlaufen zu lassen, welche unter einander verbunden sind, so dass die Flüssigkeit einen Kreislauf ausführen kann. Lässt man z. B. die in Folge der stattgefundenen Auflösung des Zinns hinsichtlich ihres Inhaltes von Zinn verdünnte Flüssigkeit ununterbrochen von dem Auflösungsbehälter in die elektrolytischen Zellen hineinströmen und von diesen letzteren nach Abgabe des gelösten Zinns wieder in theilweise hinsichtlich ihres Inhaltes von Stanniverbindungen concentrirtem Zustande in den Auflösungsbehälter zurückströmen, so erreicht man einen ununterbrochenen Zugang des Zinns vom Rohstoff in dem Auflösungsbehälter zu den Kathoden in den elektrolytischen Zellen, ohne dass dabei der Rohstoff selbst als Elektrode dient.

Auflösung: Rohstoff Wirksame Auflösungsflüssigkeit

$$Sn + SnR_4 = SnR_2 + SnR_2.$$

Elektrolyse: Resultirender Anolyt Kathion

$$SnR_2 + SnR_2 = SnR_4 + Sn.$$

R bedeutet das betreffende Anion.

Als Kathoden dienen bei der vorliegenden Elektrolyse Bleche aus Zinn, Eisen o. dgl. Die Auflösung des im Rohstoff befindlichen Zinns geht glatt vor sich, wenn nur die Auflösungsflüssigkeit hinsichtlich ihres Inhaltes an der betreffenden wirksamen, d. h. vierwerthigen Verbindung (SnR_4) genügend concentrirt ist, was bei dem ununterbrochenen Betriebe immer der Fall sein wird. Die Beendigung der Auflösung kann für jede

neue Zugabe an Rohstoff durch Verschwinden der weissen Farbe des Zinns beobachtet werden. Die Unreinigkeiten, sowie die fremden Metalle bleiben als Schlamm zurück.

Anodenträger für die elektrolytische Behandlung von Metallabfällen. Nach H. Becker (D. R. P. Nr. 118 249) werden die zu behandelnden Abfälle, welche die Anode bilden, in einen Behälter aus nicht leitendem Material, welcher nach oben offen und in seinen Seitenwänden durchlocht ist, gethan. Das Stromschlussstück, welches die leitende Verbindung mit der Anode vermittelt, besteht aus einem Stab oder einer Platte, an welcher sich eine Anzahl leitender Stäbe von gleicher oder ungleicher Länge befinden. Nachdem die zu behandelnden Abfälle in den Behälter eingebracht sind, wird der Stab oder die Platte mit den leitenden Stäben eingesetzt, so dass die vorspringenden, leitenden Stäbe in den Haufen der Abfälle eindringen und überall innige Berührung mit den Abfallstücken erhalten. Es bietet diese Einrichtung den Vortheil, dass die in den Abfallhaufen eingesteckten Stäbe die Abfallstücke derart zusammenschieben, dass sie sich zwischen den eindringenden Stäben und entlang denselben anstauen und zusammengedrückt werden, wodurch der Strom die ganze Masse berührt und nicht einzelne, abgetrennte Abfallstücke unberührt bleiben.

Zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustand verwendet E. Quintaine (D. R. P. Nr. 118 358) ein Bad, welches aus einer wässerigen Lösung von saurem Zinnsulfat besteht und durch Zusatz eines Ammoniaksalzes neutralisirt wird. Dieses elektrolytische Bad kann sowohl kalt, wie heiss benutzt werden; der zu verwendende Strom muss schwächer sein als der für Elektrolyse des Kupfers nöthige Strom, um unregelmässige Abscheidungen zu vermeiden.

Die Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen von Cruickshank (D. R. P. Nr. 119 986) ist gekennzeichnet durch eine Anzahl drehbarer Anodentrommeln, welche auf einer drehbaren, in ein elektrolytisches Bad eintauchenden spulenförmigen Trommel gelagert sind. Die Anodentrommeln werden in Drehung versetzt durch Reibung ihrer Antriebsringe auf runden Bahnen, welche im oberen Theile offen sind, um das Einsetzen und Herausnehmen der Anodentrommeln zu gestatten. Diese ruhen mit ihren Zapfen in offenen Lagern der spulenförmigen Trommel und werden mittels Federn nach aussen gedrückt, so dass die Antriebsringe behufs Drehung der Trommeln mit den Reibungsbahnen in Berührung bleiben.

Zum Auslaugen von Zinnerzen, besonders Silicaten oder Zinnschlacken, werden dieselben nach Brandenburg & Weyland (D. R. P. Nr. 123 764) nach der Zerkleinerung mit einer heissen Lösung von Natriumbisulfat behandelt. Die zerkleinerten und gemahlenen Zinnschlacken werden in eine kochende Bisulfatlösung eingetragen, wobei fast augenblicklich die Zersetzung des Zinnsilicates unter lebhafter Wasserstoffentwickelung erfolgt, und die ganze Masse durch die Aus-

scheidung von Kieselsäure gallertartig wird. Die so erhaltene Lösung, welche bei Verwendung von eisenhaltigen Schlacken neben Zinn- und Natriumsulfat auch Eisensulfat enthält, wird durch geeignete Filtervorrichtungen von der Kieselsäure getrennt und auf Zinn oder Zinnpräparate, sei es durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Zink u. s. w. oder auf elektrolytischem Wege, weiter verarbeitet.

Zur Herstellung einer nickelfarbigen Metalllegirung, welche an der Luft nicht oxydirt, bei einer Temperatur von 100° ihren Glanz nicht verliert und ausserdem vollständig säurebeständig ist, werden nach M. Ekker und J. Krajcsics (D. R. P. Nr. 123 750) in den Schmelztiegel ungefähr

700 Th. Nickel,
1500 „ Kupfer,
800 „ Zink,
8 „ gepulvertes Magnesium,
15 „ Cadmium,
2 „ Zinkasche,
2 „ Aluminium,
2 „ Salmiakpulver,
2 „ Phosphorbronze

in nachstehender Reihenfolge geschichtet. Auf den Boden des Tiegels der vierte Theil des Kupfers, dann schichtenweise die erwähnten Mengen Phosphorbronze, dann Nickel, dazwischen gemengt das Magnesium, dann wieder der vierte Theil des Kupfers, Zink, dazwischen gemengt das Cadmium, sodann Zinkasche und schliesslich der Rest des Kupfers. Das so geschichtete Material wird sodann geschmolzen und in flüssigem Zustande das Salmiakpulver hineingestreut und gut durchgerührt und in beliebige Formen gegossen.

Zur Herstellung einer silberhaltigen Metalllegirung, welche hauptsächlich zu Blechen oder Drähten gewalzt oder gezogen wird und welche an der Luft nicht oxydirt, auch bei einer Temperatur von 100° ihren Glanz nicht verliert und ausserdem vollkommen säurebeständig ist, werden nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 123 919) in den Schmelztiegel ungefähr

600 Th. Nickel,
2000 „ Kupfer,
400 „ Zink,
10 „ gepulvertes Magnesium,
30 „ Cadmium,
2 „ Zinkasche,
1 „ Aluminium

schichtenweise eingesetzt und geschmolzen, wobei man die Mischung im flüssigen Zustande gut durchrührt und mit 1 Th. Salmiakpulver innig vermengt.

Zum Doubliren von Metallen werden nach Japy frères & Cp. (D. R. P. Nr. 123 123) die zu vereinigenden vorher zugeschnittenen, auf ihren Berührungsflächen mit Loth versehenen Metallplatten oder

Metallstücke auf einem Transportband auf einander gelegt. Hierauf werden sie durch Verschieben des Bandes auf einen geheizten Tisch unter eine Presse gebracht. Unter der gemeinsamen Wirkung der Hitze und des Pressdruckes schmilzt dann das Loth; und der überschüssige Theil desselben wird hierbei seitlich ausgepresst.

Zur Herstellung von Verbundmetallen aus Nickel und Nickellegirungen mit Weichmetallzwischenlagen werden nach Gerhardi & Cp. (D. R. P. Nr. 123 198) die Weichmetalle zunächst mit einer genügend starken und genügend zähen Schicht aus Nickel oder Nickellegirungen auf galvanischem Wege umkleidet. Zur Erzielung einer innigeren Verbindung der drei Metallschichten mit einander werden dann die umkleideten Gegenstände entsprechend erhitzt.

Zur Herstellung von Bronzefarben aus körnigem Metallpulver werden nach C. Schlenk (D. R. P. Nr. 119 254) die gereinigten und gebeizten Metallkörner unmittelbar in die Stampfen gebracht, von denen sie nach und nach in feinen Metallstaub umgewandelt werden. Von Zeit zu Zeit wird der Stampfprocess unterbrochen, um dem gestampften Pulver durch Glühen seine Härte zu nehmen und durch Beizen metallische Oberflächen zu geben.

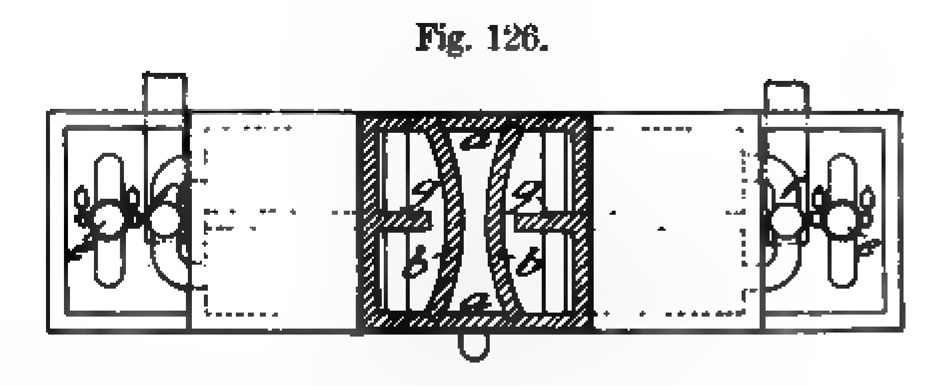
Zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege unter Benutzung solcher Elektrolyte, deren basischer Bestandtheil bei der Zersetzung des Elektrolyten das Fett der die Kathode bildenden Metallgegenstände verseift, werden nach C. Pataky (D. R. P. Nr. 121 674) als Elektrolyt solche Metallsalzlösungen, wie z. B. Kaliumcarbonat, verwendet, bei deren Zersetzung keine übelriechenden oder gefährlichen Gase gebildet werden. Zweckmässig stellt man sich ein solches Bad dar, indem man 5 k Potasche auf 50 *l* Wasser löst, die zu entfettenden Gegenstände als Kathode benutzt, dagegen eine passive Anode, wie z. B. Kohle, verwendet und durch dieses System während 5 bis 10 Minuten einen kräftigen Strom sendet. Alsdann wird man vortheilhaft die Gegenstände noch mit einer in warmer Sodalösung getränkten Bürste behandeln, um Wollfasern, die, von der Polirscheibe abgelöst, hartnäckig anhaften sollten, vollständig zu entfernen.

Retortenofen zum Schmelzen von Metallen von A. Reynolds (D. R. P. Nr. 120 062). Das Schmelzgefäss besteht aus Vorderwänden *a* (Fig. 125 u. 126), welche sich gegen den Ofenmantel stützen, und Seitenwänden *b*, welche nicht derartig gestützt sind und unmittelbar erhitzt werden. Die Seitenwände sind convex gegen das Innere gekrümmt, so dass sie durch den inneren Flüssigkeitsdruck einer zusammendrückenden Kraft ausgesetzt sind, welche die Ziegel, aus denen die Wände bestehen, fester an einander presst. Der Ofen ist an jeder Seite mit Wärmespeichern *d* und Umstellventilen *e* versehen und wird mit Generatorgas oder einem anderen Gase durch Ventile *f* betrieben. In den Verbrennungsräumen befinden sich Theilwände *g*, die gegen die Wände *b* vorspringen, dieselben aber nicht vollkommen treffen, so dass das Gas und die erhitzte Luft, welche von dem einen Wärmespeicher an

der einen Seite in jede Abtheilung treten, eine Flamme bilden, welche durch die Theilwand *g* veranlasst wird, dicht gegen die gebogene Wand *b* zu treffen. Die Verbrennungsproducte gehen durch den anderen Wärme-

Fig. 125.

Fig. 126.



speicher zu dem Essenkanal *h*. Sobald der eine Wärmespeicher mehr oder weniger abgekühlt und der andere erhitzt ist, wird der Strom in der gewöhnlichen Weise umgekehrt.

Tiegel für Tiegelöfen mit unterer verschliessbarer Abstichöffnung. Nach A. Reynolds (D. R. P. Nr. 120469) ist der Tiegel *c* (Fig. 127) von röhrenförmiger Gestalt und an beiden Enden offen und ist in einer in dem Ofenherde *b* gebildeten Vertiefung über der in letzterer angeordneten, verschliessbaren Abstichöffnung fest eingekittet.

Fig. 127.

Schmelzofen mit Vorrichtung zum Beseitigen der Gichtflamme und zum Verhüten des Funkenauswurfs. Nach P. Hofmann (D. R. P. Nr. 118456) werden die Ofengase aus dem oben geschlossenen Schacht *a* (Fig. 128 S. 286) durch einen seitlichen Kanal *c* in einen besonderen Schacht *d* geleitet, welcher an seiner eingezogenen

oberen Mündung mit einem Prellblech *fg* versehen ist. Unterhalb des Kanales *c* ist eine Wasserleitungsdüse *h* eingeführt, von welcher je nach Bedürfniss ein oder mehrere Wasserstrahlen *i* bis an die Platte *f* geschleudert werden. Grössere glühende Stücke der Heizmasse werden gegen die Decke *b* des Schmelzofens *a* geschleudert und fallen in den Ofen zurück, kleinere dagegen, die von den Heizgasen mitgerissen werden, lagern sich theils in dem Kanal *c* ab, theils werden sie durch das herabrieselnde Wasser ausgelöscht und gelangen nach dem Boden des Schachtes *d*. Der unter der Platte *f* sich nach allen Richtungen gleichmässig vertheilende Wasserstrahl *i* wird aber auch durch die Heizgase fast ganz absorbirt und in Dampf umgewandelt, wodurch ein vollständiges Auslöschen der Gichtflamme bewirkt wird.

Fig. 128.

Der elektrische Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperaturen (z. B. beim Härten, Schmieden oder Anlassen von Metallen) von A. Grobert (D. R. P. Nr. 123 729) besitzt eine Retorte *a* (Fig. 129) von beliebiger Form aus feuerfestem Material, welche mit einem in einen elektrischen Stromkreis eingeschalteten Widerstand *b* umwickelt ist und in einem sie umgebendem Gehäuse *c* so angeordnet ist, dass der Zwischenraum zwischen dem Gehäuse *c* und der Retorte *a* (bez. dem Widerstande) durch einen schlechten Wärmeleiter *d* ausgefüllt wird.

Fig. 129.

Abhängigkeit der Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Bronze von der Temperatur untersuchte C. Bach (Z. Ingen. 1901, 1477). Die Bronze

Kupfer	86,67
Zinn	8,88
Zink	3,95
Blei	0,498
Eisen	0,036
Phosphor	0,040
Arsen	Spuren
Antimon	„
Schwefel	„

welche bei gewöhnlicher Temperatur

eine Zugfestigkeit K_z von	2491 k/qc
eine Bruchdehnung φ von	17,4 Proc.
eine Querschnittsverminderung ψ von	21,3 „

besitzt, zeigte für diese Grössen bei den Temperaturen

			200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°	
die Werthe	K_z =	2477	2381	2031	1610	1158	1113	831	693	k/qc
	φ =	20,1	17,9	12,1	6,8	2,0	1,5	0,5	0,3	Proc.
	ψ =	20,0	19,1	14,1	8,8	1,5	1,0	0	0	„

Die Festigkeit bei Hartlothverbindungen untersuchte B. Kirsch (M. Wien 1901, 88).

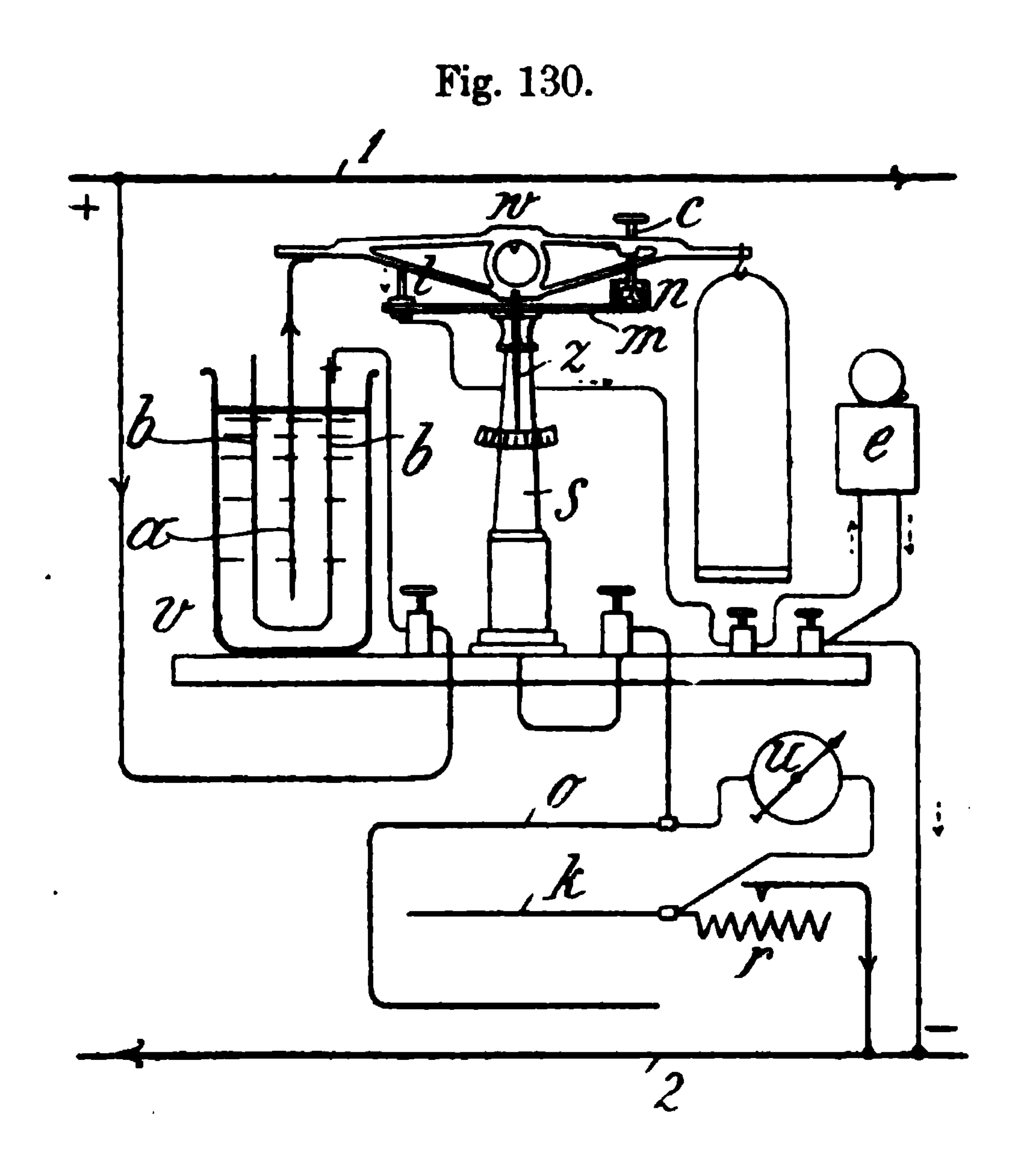
Metallüberzüge, Galvanoplastik.

Zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge wird nach L. Bourdillon (D. R. P. Nr. 122 545) die Kathode sogleich bei ihrem Eintauchen in das Bad einem Strom von hoher Intensität und ebensolcher Spannung für kurze Zeit ausgesetzt. Hierdurch beschlägt sich die Oberfläche der Matrize mit einer ungemein zarten, feinkörnigen Schicht des niederzuschlagenden Metalles. Wird alsdann die Stromdichte der jeweilig niederzuschlagenden Metallschicht entsprechend herabgesetzt, dann erhält man Niederschläge von überaus glatter und der Matrize getreu nachgebildeter Oberfläche, welche sich von der letzteren mühelos und ohne jede Verletzung des erzeugten Gegenstandes oder der Unterlagen ablösen lassen.

Voltametrische Wage zum Einstellen auf bestimmte, im elektrolytischen Bade niederzuschlagende Metallmengen von W. Pfanhauser (D. R. P. Nr. 120 843) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Wagebalken der vom Badstrom durchflossenen Wage einerseits die eine Platte des Voltameters hält, das seinerseits an die eine Hauptleitung angeschlossen ist und zur Abscheidung der Vergleichssubstanz (etwa Kupfer o. a.) dient, andererseits mittels eines stellbaren Contactes mit der anderen, über das elektrolytische Bad führenden Hauptleitung in Verbindung steht, so dass nach Einstellen der Wage auf die in dem Voltameter abzuscheidende Menge der Vergleichssubstanz und Schliessen des Badstromkreises die Abscheidung des Metalles auf den im Bad befindlichen Gegenständen so lange bewirkt wird, bis der Badstromkreis beim Eintreten der Nullstellung des Wagebalkens unterbrochen wird. Nach Fig. 130 (S. 288) ist die negative oder Kathodenplatte *a* des Voltameters *v* an den einen Arm des Wagebalkens *w* gehängt, welcher vortheilhaft mittels eines Glasprismas isolirt auf der Säule *s* der Wage aufruht. Der zweite die Wagschale tragende Arm der Wage trägt eine stellbare Contactschraube *c*, welche in einen Quecksilbernapf *n* taucht, dessen Inhalt durch den Arm *m* mit der Säule *s* in leitender Verbindung steht. Letztere ist mit der Anode *o* des Bades leitend verbunden, dessen Kathodenplatte *k* über einen Badstromregler *r* an die negative Hauptleitung *2* angeschlossen ist. Die positive Hauptleitung *1* ist mit der Anode *b* des Voltameters verbunden. Unterhalb des die Voltameterkathode haltenden Balkenarmes ist ein zweiter Contact *t* angeordnet, welcher isolirt auf der Säule der Wage befestigt und mit einer an die

negative Hauptleitung angeschlossenen elektrischen Klingel *e* bekannter Art verbunden ist. Zwischen den Elektroden des Bades kann gegebenenfalls ein Voltameter *u* bekannter Art eingeschaltet sein. Um auf den im Bade befindlichen Gegenständen eine gewünschte Metallmenge auszuscheiden, wird zunächst das dieser Metallmenge entsprechende Gewicht des im Voltameter abzuscheidenden Vergleichsmetalles (Kupfers) bestimmt. Sodann wird das Gewicht der an den Wagebalken gehängten Kathodenplatte austarirt, so dass der Zeiger *z* der Wage auf Null einspielt. Hierauf wird die Contactschraube *c* so lange verstellt, bis sie die Oberfläche des Quecksilbers im Napf *n* berührt; sodann wird die Wagschale mit dem Gewicht der im Voltameter abzuscheidenden Menge des Vergleichsmetalles belastet, so dass der Zeiger *z* ausschlägt und die Contactschraube *c* tiefer in das Quecksilber taucht, dagegen der Contact *t*, welcher bloss bei der Nullstellung des Zeigers den Wagebalken berührt, unterbrochen wird. Sobald sich die bestimmte Menge des Vergleichsmetalles im Voltameter *v* abgeschieden hat, gelangt der Zeiger *z* in die Nullstellung, der Contact *c* wird unterbrochen, der Contact *t* dagegen geschlossen, wodurch die elektrische Klingel *e* in Thätigkeit gesetzt wird. — Falls die negative Platte *a* des Voltameters schon sehr stark mit Kupfer belegt ist, kann dieselbe gegen eine der bereits sehr dünn gewordenen Platten *b* ersetzt werden, um die Wage nicht unnöthig stark belasten zu müssen. Unter Zugrundelegung des elektrolytischen Gesetzes der elektrochemischen Aequivalente und der Stromausbeuten ist die voltametrische Wage auch für Gewichtsbestimmungen aller übrigen elektrolytischen Arbeiten zu verwenden.

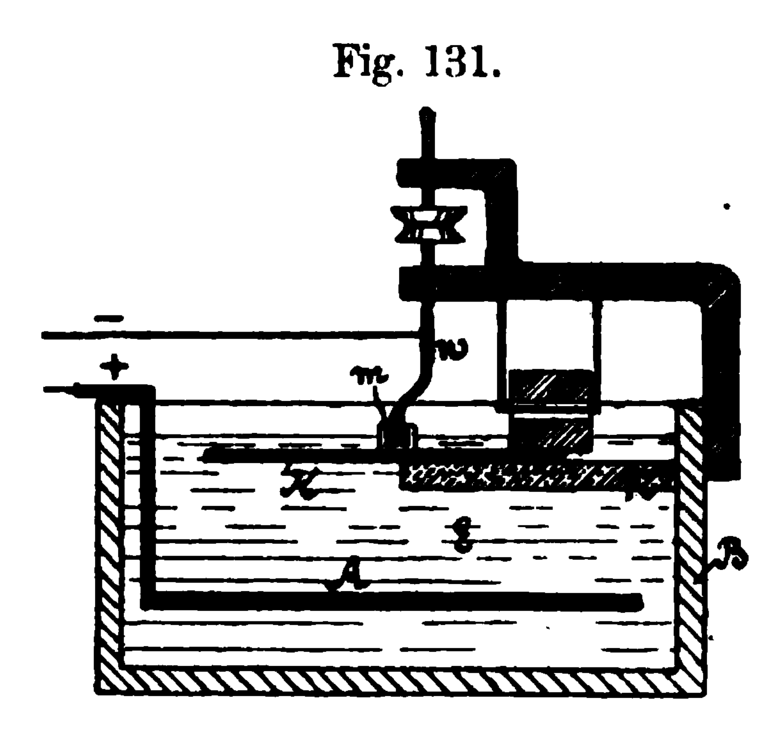
Fig. 130.



Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege von J. Rieder (D. R. P. Nr. 117 097) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Metallplatte während der Bildung des Niederschlages auf einer nicht leitenden, ebenen Platte mit wechselnder

Auflage und unter gleichzeitiger Beschwerung schleift. In Fig. 131 zeigt *B* ein Gefäss mit dem zur Anwendung kommenden Elektrolyten *E*, *A* die entsprechende Anode, *R* eine ebene und hochglanzpolirte Platte aus nicht leitendem Material, z. B. Glas. Aufliegend auf letztere ist *K* die zu galvanisirende Metallplatte. Diese ist mit einem Ansatze *m* versehen, in welchen die Welle *w* lose eingreift und so in Folge ihrer Kröpfung die Platte mitnimmt; *G* ist eine Beschwerungsrolle, welche die Platte *K* stets an die Platte *R* drückt. Verbindet man nun *A* mit dem positiven, *K* mit dem negativen Pole einer Elektricitätsquelle und setzt *w* und damit *K* in Drehung, so wird sich auf *K* Metall niederschlagen. Dieser Niederschlag wird nun durch Schleifen von *K* auf *R* an den zur Auflage kommenden Punkten fortwährend geglättet, während er sich an nicht durch das Schleifen berührten Punkten beliebig bilden kann. Dadurch wird erreicht, dass sich der Niederschlag an den durch das Schleifen berührten, also fortwährend gestörten Punkten langsamer bildet als an den beim Schleifen nicht berührten, also ungestörten Punkten, bis endlich alle Punkte der Platte gleich hoch sind, womit der Process beendet ist. Statt die Platte *K* auf *R* sich drehend schleifen zu lassen, kann diese auch hin- und herbeweglich schleifen.

Fig. 131.

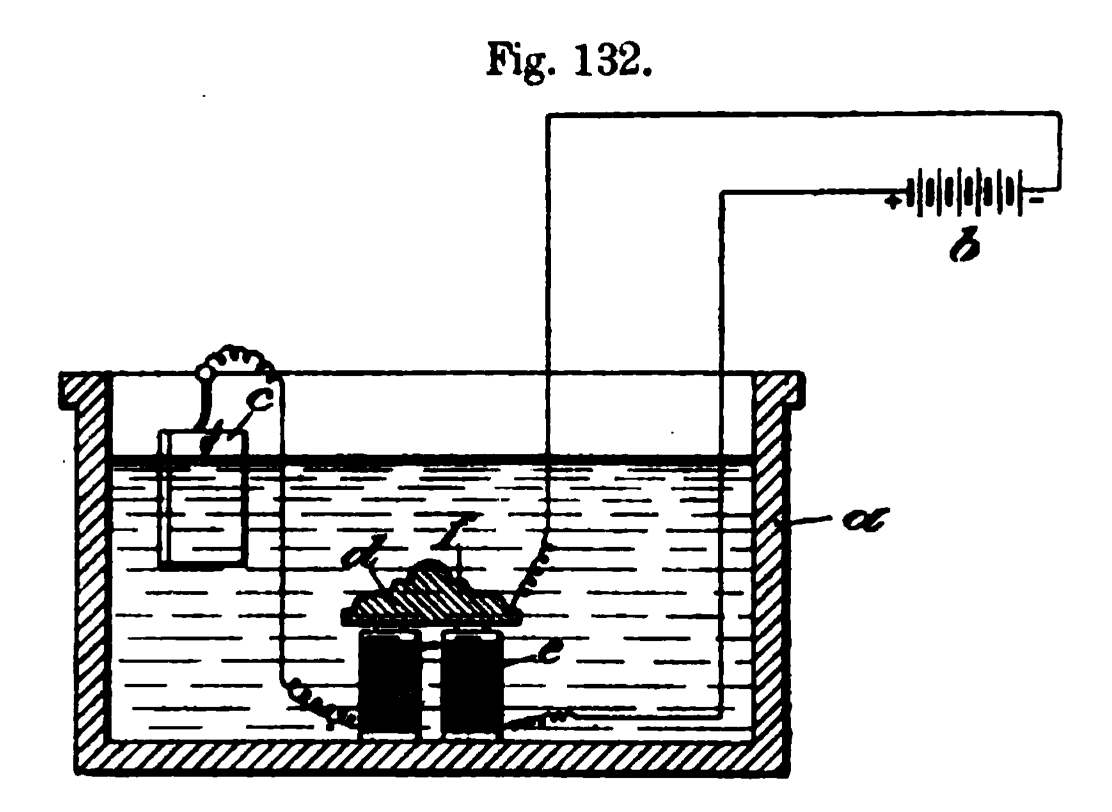


Zum Ueberziehen von Zink-, Stahl- u. dgl. Blechen und Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege wird nach J. Popp (D. R. P. Nr. 122072) auf dem zuerst schwach verkupferten Metallbleche eine Nickelschicht erzeugt, welche als Grundlage für den zweiten, starken Kupferüberzug dient. Zu diesem Zwecke wird zuerst ein schwacher Kupfer- bez. Messingniederschlag auf dem Zink-, Stahl- u. dgl. Bleche oder Körper erzeugt, sodann eine Vernickelung der Kupferoberfläche vorgenommen, und endlich eine zweite, starke Kupferschicht auf dem Nickelgrunde zum Niederschlage gebracht. Die Nickelzwischenlage stellt hierbei dadurch, dass das Kupfer beiderseits fest an ihr haftet, eine dauerhafte Verbindung zwischen den beiden Kupferschichten dar und verleiht somit dem äusseren Ueberzuge genügende Haltbarkeit, um beim Poliren ein Abgleiten zu verhüten.

Zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege ordnet F. Walloch (D. R. P. Nr. 124530) bei der Kathode einen oder mehrere Magnete so an, dass die Anziehungskraft des Magneten auf die sich auf der Kathode ablagernden Metalltheilchen auf die Kathode zu gerichtet ist. In Fig. 132 (S. 290) ist z. B. *a* der das Eisenbad enthaltende Trog, *b* die Stromquelle, *c* die Anode und *d* die Kathode, auf welcher sich der Metall-

niederschlag bildet. Unterhalb der Kathode ist ein oder mehrere gewöhnliche Magnete oder Elektromagnete *e* angeordnet, welche in den Stromkreis geschaltet sind. In Folge dieser Einrichtung wird der Elektromagnet durch den von der Stromquelle *b* kommenden Strom erregt und wirkt auf die sich auf der Kathode ablagernden Eisentheilchen anziehend, so dass diese Einzeltheilchen gezwungen werden, sich dicht über einander zu lagern, d. h. also dichter, als wenn sie sich, wie bei dem gewöhnlichen galvanoplastischen Verfahren, einfach, ohne die anziehende Wirkung eines Magneten, auf einander lagern können. Der auf der Kathode *d* sich bildende Niederschlag *f* besteht daher aus einem Material, dessen Molecüle dicht zusammenlagern, gewissermaassen fest zusammengepresst sind, welches demgemäss eine genügend grosse Härte besitzt, um diesen Niederschlag event. nach einem Härteprocess als Matrize zur Herstellung von Pressgegenständen aller Art verwenden zu können. — Man hat also nur nöthig, den Gegenstand, welcher später durch Pressen in der Matrize erzeugt werden soll, aus einem weichen, leicht zu bearbeitenden Materiale herzustellen, in irgend einer bekannten Weise leitend zu machen und sodann die Kathode *d* in das Bad einzusetzen. Der sodann auf diesem Körper *d* entstehende Niederschlag *f* bildet dann die gewünschte Matrize. — Um der Matrize *f*, welche die Gestalt einer mehr oder weniger starken Schale besitzt, die genügende Festigkeit zu geben, füllt man die Rückseite derselben in bekannter Weise durch irgend ein geeignetes Material aus.

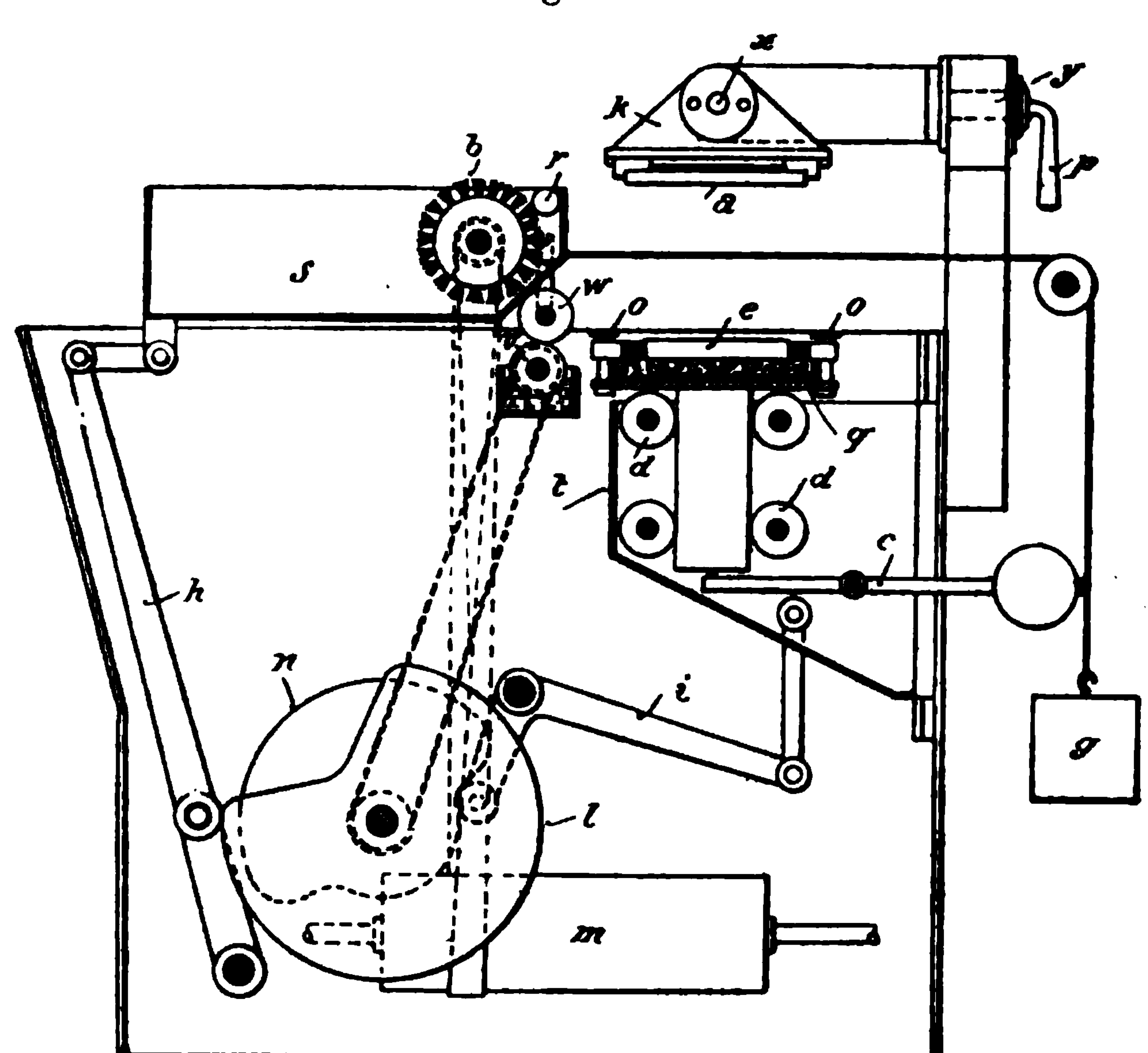
Fig. 132.



Zum Nachbilden von Reliefs u. dgl. auf elektrolytischem Wege wird nach Angabe der Elektrogravüre Gesellschaft (D. R. P. Nr. 124 529) das negative Gypsmodell *e* (Fig. 133), welches über einem im Elektrolytgefäss *q* liegenden Schwamm liegt, auf einem Tische *t* angeordnet, welcher in seiner Höhenlage verstellbar ist, so dass er gegen den Träger *k* für die Anode *a* gerückt oder von demselben entfernt werden kann. Diese Bewegung geschieht durch einen Hebel *i*, welcher von einer drehbaren Curvenscheibe *n* beeinflusst wird, so dass durch die Drehung der letzteren der Hebel *i* den Tisch abwechselnd hebt und senkt. Seitlich in Höhe der tiefsten Stellung des Negativs ist ein Schlitten *s* angeordnet, der eine Filz- o. dgl. Walze *w* trägt. Diese Walze wird durch eine zweite Walze *v*, welche sich in

einem mit dem Elektrolyt gefüllten Gefäss dreht, mit Elektrolytflüssigkeit getränkt. Der Schlitten *s*, welcher auch eine durch Rohr *r* mit Wasser gespeiste Bürstenwalze *b* tragen kann, steht in Verbindung mit

Fig. 133.



einem Hebel *h*, welcher unter dem Zuge des Gewichtes *g* gleichfalls durch eine Curvenscheibe *l* beeinflusst wird, so dass bei einer Drehung der letzteren der Schlitten horizontal hin- und zurückbewegt wird. Während des Aetzprocesses ist der Tisch *t* gehoben und liegt dann das Negativ *e* an der zu ätzenden Stahlplatte *a* an. Nach einer bestimmten Drehung der Scheibe *n* zieht dann der Hebel *i* den Tisch mit dem Negativ zurück in die tiefste Stellung, worauf dann der Schlitten *s* mit der Walze *w* vorgeht und die letztere über das Negativ *e* führt, dasselbe mit frischem Elektrolyt tränkend, um die Alkalisation aufzuheben. Gleichzeitig kann auch die Anode *a* durch die sich drehende, mit der Riemscheibe *m* verbundene Bürstenwalze *b* gereinigt werden. Hierauf geht der Schlitten gemäss der Drehung der Scheibe *l* wieder in seine seitliche Stellung zurück, worauf dann der Tisch gehoben und das Negativ von Neuem an die Anode angedrückt wird. Diese Arbeitsweise wiederholt sich abwechselnd, so dass die Vorrichtung während des Aetzens ganz selbstthätig wirkt. — Bei dieser Arbeitsweise der Vorrichtung ist es natürlich nothwendig, dafür zu sorgen, dass auch das Negativ dem Fortschreiten der Aetzung entsprechend selbstthätig nachrückt. Hierzu dient der Gewichtshebel *c* in Verbindung mit einer senkrecht unabhängigen

Lagerung des Negativträgers *q* zwischen Rollen *d*. Der Hebel *c* drückt den Negativträger bei zurückgezogenem Tisch in eine höchste Stellung (durch irgend einen Anschlag begrenzt). Wird das Negativ aber an die Anode angedrückt, so findet in Folge Spielens des Gewichtshebels *c* eine elastische Berührung zwischen beiden statt, welche das genannte selbstthätige Nachrücken des Negativs in sich schliesst. — Der Träger *k* der Anode kann zur Erleichterung der Prüfung der letzteren um einen Zapfen *y* drehbar sein, so dass er vermittels des Handgriffes *p* aufwärts gedreht werden kann. Da der Anodenrahmen selbst wieder um einen Zapfen *x* drehbar ist, so lässt sich, ähnlich wie bei einem Universalgelenk, ein glattes Anlegen des Negativs an die Anode bewirken, welche so gegenüber einem ungleich wirkenden Druck selbstthätig nachgeben kann.

Zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge werden nach Gerhardi & Cp. (D. R. P. Nr. 123 056) die Formen aus einem dünnen Blech oder in dünnwandigem Guss hergestellt, welches bez. welcher auf der nicht für den Niederschlag bestimmten Seite gerieft ist, zu dem Zweck, durch leichtes Ein- und Zerreissen das Entfernen der Form zu ermöglichen. Als Material für die Matrize wird zweckmässig Blei, Zinn oder Legirungen derselben, wie z. B. Britanniametall, benutzt. Wird die Form aus Blech hergestellt, so lässt man zweckmässig das Blech vorher zwischen einem Walzenpaare durchlaufen, dessen eine Walze glatt, die andere mit den den Nuthen oder Furchen entsprechenden Erhöhungen versehen ist, oder man legt eine mit entsprechenden Erhöhungen versehene Stahlplatte auf das Blech und schickt beide gleichzeitig durch zwei glatte Walzen. Bei gegossenen Matrizen lassen sich die Furchen ebenfalls leicht herstellen, indem man den einen Theil der Gussform, welcher die Rückseite der Matrize begrenzt, mit entsprechenden Rippen versieht. Schliesslich lassen sich die Furchen durch Einschneiden mit einem entsprechenden Werkzeuge auf der Drehbank, Hobel- oder Fräsmaschine oder auch von Hand erzeugen. In diesen Fällen ist dafür zu sorgen, dass durch passende Gestaltung des Werkzeuges ein zu tiefes Einfurchen vermieden wird, um einer Verletzung der vorderen Formfläche vorzubeugen. Die Furchen oder Riefen lassen sich sowohl vor als auch nach Erzeugung des Niederschlages herstellen.

Formen für galvanoplastische Arbeiten. Nach Gerhardi & Cp. (D. R. P. Nr. 126 999) hat sich herausgestellt, dass sich die zur Entfernung der Unterlage erforderliche Zeit in ihrer Dauer beschränken lässt, wenn die Unterlage aus leicht brüchigem Metall oder einer solchen Metalllegirung hergestellt wird. Wird eine solche Form gerieft, so brechen die zwischen den Riefen gelegenen Streifen sehr leicht aus, wenn zwischen Form und Niederschlag ein Keil eingeschoben wird. Als Material zu solchen brüchigen Unterlagen eignen sich namentlich leicht schmelzbare Metalle, wie Zinn, Zink, Blei oder deren Legirungen, welche durch Zusätze von Antimon oder Arsen, Wismuth, Cadmium, Phosphor, Schwefel, Quecksilber oder anderen Metallen oder Metalloiden

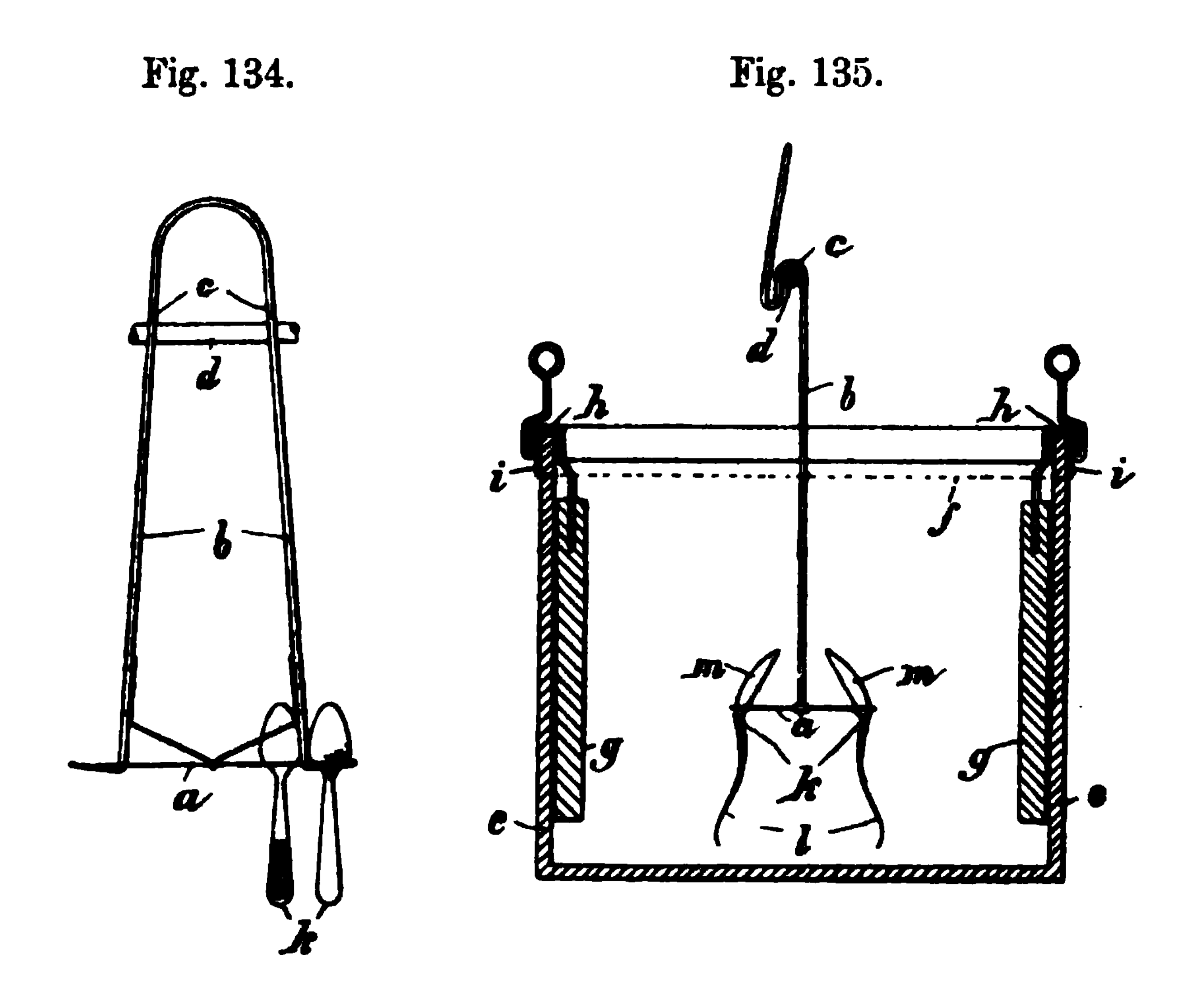
leicht brüchig gemacht werden, wobei die Zusätze in solchen Mengen zuzufügen sind, dass eine hinreichende Brüchigkeit herbeigeführt ist. Während z. B. Blei einen Zusatz von 5 Proc. Antimon verträgt, ohne sonderlich brüchig zu werden, führt ein solcher von 15 bis 20 Proc. Antimon eine hohe Brüchigkeit herbei. Bei Verwendung von Quecksilber genügt ein sehr geringer Zusatz. Auch kann in geeigneten Fällen die Brüchigkeit der Metalle durch Temperaturerhöhungen bez. Erniedrigungen erhöht werden. So erhalten Zinn- und Zinnantimon-Legirungen die für den vorliegenden Zweck erforderliche Brüchigkeit durch starke Erniedrigung der Temperatur, Zinn-, Wismuth- und Bleilegirungen werden durch Temperaturerhöhung bis nahe dem Schmelzpunkt genügend brüchig. — Bei der Anwendung brüchiger Metalllegirungen ist die Riefung zwar sehr nutzbringend, indem sie die zum Entfernen der brüchigen Metallform erforderliche Zeit auf ein Mindestmaass zurückführt, aber sie ist nicht unbedingt erforderlich, weil bei entsprechend gestalteten Werkzeugen das Aus- bez. Abbrechen der Form auch ohne Riefung erfolgen kann. — Gestattet der Niederschlag eine vorübergehende oder dauernde Gestaltänderung, wie sie z. B. durch Biegung, Verengung, Erweiterung hervorgerufen werden kann, so bricht bei der Umgestaltung die Form ohne Zuhilfenahme von Werkzeugen ab und ist dann leicht zu entfernen.

Zur Bildung elektrischer Metallniederschläge wird nach Cowper-Coles (D. R. P. Nr. 124 908) die zum Aufnehmen des Niederschlages dienende Kathode während der Niederschlagbildung mit so grosser Geschwindigkeit in Drehung versetzt, dass in Folge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehenden Reibung ein besonderes Glätten oder Poliren des Niederschlages überflüssig gemacht wird.

Zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand werden nach Angabe desselben (D. R. P.) die in bekannter Weise zwischen zwei Anoden aufgehängten Gegenstände paarweise mit den weniger stark zu überziehenden Seiten gegen einander gekehrt angeordnet, zu dem Zwecke, auf den einander zugekehrten Seiten einen schwächeren Niederschlag als auf den Aussenseiten zu erzielen. Das Drahtgestell *a* (Fig. 134 u. 135 S. 294) von rechtwinkeliger Gestalt besitzt eine Anzahl Maschen, in welche die Löffel oder Gabeln derart eingehängt werden, dass sie sowohl in der Längs- als auch in der Querrichtung des Gestelles einander nahe liegen, ohne sich jedoch zu berühren. Dieses Gestell *a* ist mit einem leitenden Bügel *b* verbunden, dessen Knie *c* zum Aufhängen auf die den negativen Pol des Stromkreises bildende leitende Stange *d* dient. *e* bezeichnet das den Elektrolyten *f* enthaltende Gefäss und *g* die aus Platten von Silber oder anderem Metall bestehenden Anoden, die zu beiden Seiten des Gestelles in gewisser Entfernung von den zu plattirenden Gegenständen an Haken *h* aufgehängt sind, welche ihrerseits mit einem den positiven Pol des Stromkreises bildenden Kupferstreifen *i* verbunden sind Die dargestellten Löffel *k* hängen mit den Aussenseiten ihrer Schalen *m*

und Stiele *l* den Anoden *g* zugewendet, während ihre Innenseiten sich nahe gegenüber stehen. In dieser Stellung verbleiben sie in Folge ihrer Schwere auch dann, wenn das Gestell in üblicher Weise in der Lösung

Fig. 134. Fig. 135.



hin- und herbewegt wird; beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes wird der stärkere Niederschlag auf den äusseren oder Rückseiten erfolgen, während die sich gegenseitig schützenden Innenseiten einen schwächeren Niederschlag erhalten. Unter Beibehaltung der üblichen Hin- und Herbewegung der Gegenstände in der Lösung bildete sich z. B. von 28 Th. Silber ein Niederschlag von 17 Th. auf der Rückseite und von 11 Th. auf der Innenseite eines Theelöffels; durch Unterlassung der erwähnten Bewegung kann dieser Unterschied noch vergrössert werden.

Zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen werden nach E. L. Dessolle (D. R. P. Nr. 117 233) die in dem Bade enthaltenen Gegenstände durch unter dem Wasserspiegel zugeführte erwärmte Flüssigkeitsstrahlen allseitig bespritzt, um ein Anhaften von Gasblasen auf den Gegenständen zu verhindern. In Folge der Bewegung und der Erwärmung des Flüssigkeitsstromes und in Folge der Herabsetzung der Spannung an den Klemmen des Bades kann eine grössere Stromstärke verwendet werden, wodurch die Verkupferung schneller vor sich geht.

Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polirter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. Nach E. Schröder (D. R. P. Nr. 123 658) dienen als Kathoden glatt geschliffene und polirte Metallplatten, welche mit einer dünnen Isolirschicht aus einem emailähnlichen Schmelzfluss überzogen sind.

Das Verfahren zur Herstellung gleichmässiger, sehr dünner Metallüberzüge, namentlich von Gold, Silber, Nickel u. dgl., welche insbesondere geeignet zur Uebertragung auf gewebte Zeuge, Papier o. dgl. andere Stoffe in beliebiger Ausdehnung und Anwendung sind, von E. Schröder (D. R. P. Nr. 123 658), besteht darin, dass sauber geschliffene und polirte Metallplatten von entsprechender Grösse, nachdem sie mit einer das Abheben der Metallhäutchen von den Platten begünstigenden, jedoch den Reichthum des metallischen Niederschlages nur unmerklich beeinflussenden Grundirschicht versehen wurden, als negative Polplatten in dem entsprechenden elektrolytischen Bade verwendet werden, so dass sich auf diese Platten das Metall in zusammenhängender Schicht niederschlägt. Die in Frage kommende Grundirung kann verschiedener Art sein und richtet sich nach dem Charakter des jeweilig zur Anwendung kommenden elektrolytischen Bades. In den meisten Fällen benutzt man einen auf die Metallplatte derart dünn aufgetragenen emailleähnlichen Ueberzug, welcher durch Aufschmelzen einer sehr leicht flüssigen, aus Metalloxyden hergestellten Glasur oder ähnlichen Gemischen gebildet wird, dass der elektrische Strom in seiner Einwirkung auf die Platte nahezu unbeeinflusst bleibt. Diese emailleähnliche Glasur-Grundirung bildet eine glättende Schicht, durch welche die zu Grunde liegende Politur hindurchleuchtet, und dadurch bleibt der Niederschlag auf der dem Metall zugekehrten Seite ebenso dicht und demnach auch ebenso glänzend, als wenn er sich auf die glänzende Metallplatte direct niedergeschlagen hätte. — Die emailleähnliche Grundirung kann in sauren, stark alkalischen und auch heissen Metallbädern angewendet werden, ohne dass Gefahr vorhanden ist, dass die Grundirung angegriffen werden könnte. Der Niederschlag kann beliebig wiederholt werden, ohne dass der emailleähnliche Ueberzug von Neuem aufgetragen zu werden braucht, und bildet derselbe eine dauernde Grundirung. — Ist der Niederschlag dicht genug, so wird die Platte aus dem Bade genommen, mit Wasser abgespült, getrocknet, mit einem geeigneten Bindemittel überstrichen und mit Geweben, Papier, Papierbrei o. dgl. Stoffen bedeckt und durch Anpressen gut verbunden, so dass ein gleichmässiges Haften der Deckschicht auf dem dünnen metallischen Niederschlag bewirkt wird. Schon in feuchtem Zustande lässt sich das Product einschliesslich der Metallhaut von der Metallplatte abheben. — Man kann die Producte durch weitere Veredelungsverfahren, z. B. durch Bedrucken mit Farben, durch Prägen, Pressen, Färben u. s. w., einer verschönernden Behandlung unterziehen. — Die Herstellung dieser dünnen Metallhäutchen kann in der Weise vervollständigt werden, dass man z. B. auf einen in heissem Goldbade erzeugten sehr dünnen Goldniederschlag einen Kupfer- oder Messingniederschlag oder sonstigen minderwerthigen Niederschlag aufbringt, um die Stärke des Niederschlages zu erhöhen, ohne seine Herstellungskosten wesentlich durch das Edelmetall zu vertheuern.

Die Vorrichtung zum Galvanisiren von Blechen besteht nach Columbus (D. R. P. Nr. 125 597) aus einem am Boden des

Bades sich fortbewegenden, endlosen Förderband, auf welchem die Platten oder Bleche hochkantig aufgestellt sind; ferner aus rechts und links angebrachten drehbaren Rollen oder Scheiben, welche die Platte in ihrer senkrechten Stellung auf dem Förderbande halten. Das endlose Förderband wird von einem geeigneten Vorgelege angetrieben. Die seitlichen Leitwalzen bedürfen nicht unbedingt eines Antriebes; immerhin ist es vortheilhaft, auch sie durch Vorgelege im geeigneten Sinne anzutreiben. Zwischen diesen Führungswalzen sind auf beiden Seiten der Bleche senkrechte Ständer mit Contactfedern angebracht, welche den Strom nach der Platte hinleiten. — Diese Anordnung kann mit Leichtigkeit so ausgebildet werden, dass jeder Theil der Blechoberfläche gleich lange unverdeckt der Einwirkung des Stromes unterliegt. Es kann ferner jeder einzelnen Blechtafel ein sehr starker Strom ohne Schwierigkeit unter gleichmässiger Vertheilung auf die ganze Fläche zugeführt werden, so dass auch bei sehr dünnem Bleche, praktisch genommen, keine Spannungsdifferenzen zwischen den einzelnen Theilen der Tafel auftreten. Der Betrieb ist ununterbrochen und erfordert ausser dem Einsenken und Ausheben der Tafeln keinerlei Handarbeit. Eine gleichmässige Galvanisirungsdauer für jede einzelne Tafel ist von vornherein gewährleistet.

Zur Herstellung leitender Ueberzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke wird nach F. Krack (D. R. P. Nr. 122 664) der Nichtleiter, nachdem er mit einer, mit Bronzepulver angerührten Emulsion aus Butter, Terpentin und Mineralöl bestrichen und getrocknet worden ist, mit trockenem Bronzepulver glänzend gebürstet und mit Spiritus übergossen. $1^1/_2$ Th. Butter, $^1/_2$ Th. Erdöl, 1 Th. Terpentin. Das Verhältniss des Butter- und Oelzusatzes richtet sich nach der Porosität des zu bestreichenden Gegenstandes, und ist um so mehr Butter zuzusetzen, je poröser der Gegenstand ist.

Versilberung durch Eintauchen oder Anreiben nach Ch. Göttig (D. R. P. Nr. 122 908). Nach Pat. 118 922 wird eine Mischung von Chlorsilber mit Alkalisalzen und reducirbaren Metallchloriden verwendet. Es hat sich gezeigt, dass in diesen Mischungen die Alkalisalze ganz oder theilweise durch die Halogenverbindungen, besonders die Chloride, der Erdalkalimetalle, der Metalle der Magnesium- bez. Aluminium-Gruppe, d. h. der Elemente der zweiten und dritten Gruppe des sogenannten periodischen Systems mit Vortheil ersetzt werden können. Durch diesen vollständigen oder theilweisen Ersatz wird eine Erhöhung der versilbernden Wirkung des Gemisches erreicht. Es beruht dieselbe möglicher Weise auf der durch die erwähnten Chloride bewirkten schnelleren und vermehrten Auflösung des Chlorsilbers. Besonders sind Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid und Aluminiumchlorid zu dem Ersatze der Alkalisalze geeignet.

Zur Erzeugung gefleckter Metallfärbungen wird nach Kollof & Bantje (D. R. P. Nr. 120 844) der Metallgegenstand zunächst versilbert, um dann verkupfert zu werden. Hierdurch entsteht ein sehr greller Kupferton in der Farbe etwa eines blank gescheuerten

Kupferkessels, welcher durch Eintauchen des ganzen Gegenstandes in eine Schwefel- oder Schwefelleberlösung dunkel abgetönt wird. Die Oberfläche, welche jetzt aus dem durch die Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer entstandenen dunkleren Schwefelkupfer besteht, wird nunmehr durch mechanisches Reiben mittels Bimssteins oder anderer Scheuermittel an einzelnen Stellen von der Schwefelkupferschicht befreit und lässt hierdurch die weissglänzende Silberschicht hervortreten.

Zum Verzieren von Metallflächen werden nach A. Reiche (D. R. P. Nr. 123 228) die Blechtafeln vermittels einer säurebeständigen Deckschicht mit dem verlangten Muster versehen, was vortheilhaft durch Aufdrucken in der Schnellpresse, Einstäuben mit Harzpulver und Verschmelzen mit der Druckfarbe geschieht. Die nicht mit der Deckschicht belegten Stellen des Metalls werden mit Salpetersäure bez. mit einer anderen geeigneten Säure tief geätzt. Hierauf werden die Tafeln von der Deckschicht gereinigt, verzinnt und dann wie jedes andere Weissblech bedruckt, lackirt, gegebenenfalls geprägt und weiter verarbeitet. Dieses Verfahren ermöglicht, die ebenen Flächen auf Blechdosen, Plakaten, Tischblechen und ähnlichen Gegenständen durch tiefgelegte, geätzte Verzierungen zu unterbrechen. Die glänzende Zinnschicht in diesen Vertiefungen bricht dabei die Lichtstellen, d. h. zerstreut die Lichtstrahlen in eigenartiger Weise, und trägt demnach wesentlich zur Verschönerung der so behandelten Metallflächen bei.

Verzinnverfahren unter Benutzung eines Glanz- und Flussöls von E. A. Sperry (D. R. P. Nr. 123 659) ist gekennzeichnet durch die Verwendung eines Mineralöls mit einem Siedepunkt von etwa 232° oder darüber, sowie einem spec. Gew. von etwa 30° B. oder weniger und einer ungesättigten Fettsäure. Die ungesättigte Fettsäure kann erhalten werden durch Zersetzung des wachsartigen Abfalls des Palmöls, welches bei Zinnbädern aufgebraucht worden ist (dieser Rückstand beträgt etwa 50 Proc. der ursprünglichen Menge des Gesammtpalmöls, wie sie der Verzinner für seine Bäder anwendet, und wird gewöhnlich unbenutzt als Abfall weggeworfen), indem man denselben in einem geschlossenen Gefäss erhitzt, die flüchtigen Bestandtheile abtreibt, auffängt, verflüssigt und sie mit einem Oel von hohem Siedepunkt vermischt. Der genannte Abfall wird zuerst bis zum Schmelzpunkt erhitzt und dann kräftig durchgerührt, um alles Wasser auszutreiben, welches in dem Destillirgefäss ein Aufbrausen hervorbringen würde. Die flüchtigen Bestandtheile werden dann aufgefangen und zusammen mit dem oben beschriebenen Mineralöl erhitzt. Ueberhitzter Dampf kann hierzu, wie zu dem Abdestilliren, mit Vortheil verwendet werden. Die flüchtigen Bestandtheile können auch aufgefangen und verflüssigt werden, um sie sich in Gefässen absetzen zu lassen, wo die Bestandtheile nach dem spec. Gewicht sich abscheiden. Die freie Säure wird dann abgezogen und mit dem Mineralöl allein gemischt, oder alle flüchtigen Bestandtheile können unmittelbar von dem Destillirgefäss in das Mineralöl eingebracht werden,

um damit vermischt zu werden, denn die Hitze der ersteren bewirkt eine bessere Durchmischung. Die Oelsäure ist zwar der wesentliche Bestandtheil für das Oel eines Zinnbades, aber es wurde ermittelt, dass die anderen flüchtigen Bestandtheile des genannten Abfalles in der Mischung keine schädlichen Eigenschaften entwickeln. Wenn alle Dämpfe unmittelbar von dem Destillirgefäss in das Mineralöl getrieben werden, muss das Verfahren so lange fortgesetzt werden, bis die entstehende Masse um ungefähr $^1/_3$ der anfänglichen Menge des Mineralsöls zugenommen hat oder bis die Mischung etwa 30 Proc. der flüchtigen Producte zu etwa 70 Proc. des Mineralöls enthält. Das entstehende Product wird dann die nöthigen Eigenschaften eines vorzüglichen Flussöls besitzen. — Wenn die von dem Destillirverfahren kommenden flüssigen Producte geschieden worden sind, um die Oelsäure allein zu benutzen, werden etwa 25 Proc. derselben mit dem Mineralöl gemischt und erhitzt, wodurch ebenfalls ein gutes Resultat erzielt wird. — Die Stoffe werden am besten in erhitztem und geschmolzenem Zustande vermischt.

Blechbeiz- und Waschmaschine mit Tauchbewegung und gegenseitiger Gewichtsausgleichung der Beizkörbe von Gauhe, Gockel & Cp. (D. R. P. Nr. 115221) ist gekennzeichnet durch zwei einfach oder paarweise angeordnete, wechselseitig verbundene und stets entgegengesetzt in senkrechter Ebene schwingende Hebel oder senkrecht geführte Gleitschuhe mit Stirnzapfen, in Verbindung mit hakenförmig ausgebauten Beizkorbgehängen, deren oberes Ende mit nach unten offenen Schuhen versehen ist, die auf die Zapfen niedergelassen und von ihnen abgehoben werden können, in solcher Anordnung, dass die auf den Zapfen hängenden Beizkörbe, von denen der eine im Beiztroge, der andere im Wassertroge sich befindet, sich gegenseitig auswiegen und wechselseitig auf- und niedertauchen, und dass die Körbe nach ihrem völligen Emporheben in Folge der seitlichen Ausbiegung ihrer Gehänge ungehindert an den Stirnzapfen seitwärts vorbeibewegt werden können.

Beizvorrichtung mit Drehkreuz für die Beizkörbe derselben (D. R. P. Nr. 119366) ist gekennzeichnet durch an einer Säule angeordnete, sich zu einem Kreise ergänzende Laufkranztheile, deren einer feststeht, während der andere mittels eines Laufwagens senkrecht verschiebbar ist, in Verbindung mit einem am oberen Theile des Säulenschaftes angeordneten Drehkreuz, in dessen Armen die Beizkörbe tragende Ausleger senkrecht verschiebbar sind, so dass beim Senken des Laufkranztheiles die darauf ruhenden Körbe in die Beiztröge eintauchen, während die übrigen unabhängig von der Beizdauer entleert bez. beschickt werden können, und andererseits bei gehobenem Laufkranztheile das Drehkreuz eine Weiterdrehung erfahren kann.

Das Beizen von Metallgegenständen vor ihrer Weiterbearbeitung (z. B. Emaillirung, Verzinnung, Plattirung u. s. w.) erfolgt nach H. Dietrich (D. R. P. Nr. 117722) bisher in der Weise, dass sie in ein mit Beizflüssigkeit gefülltes Gefäss, Trog u. s. w. ein-

getaucht und nach entsprechender Zeit aus diesem wieder herausgehoben werden. Abgesehen davon, dass diese Arbeitsweise zeitraubend ist, bringt sie auch durch stete Berührung mit der Beize manche Uebelstände für die Gesundheit hervor. Nach vorliegendem Verfahren sollen diese Gefahren dadurch behoben werden, dass das leere Beizgefäss mit den zu reinigenden Gegenständen angefüllt wird, sodann die Beizflüssigkeit in das Gefäss eintritt und aus diesem nach beendetem Beizprocess behufs Entfernung der mit der Beize behandelten Gegenstände wieder austritt. Erreicht wird dies dadurch, dass zwei oder mehrere Beizgefässe unter sich oder mit einem oder mehreren Sammelbehältern derart verbunden sind, dass die Beizflüssigkeit abwechselnd in das eine oder das andere Gefäss eintreten kann, was durch die Einwirkung eines als Verdränger dienenden Tauchkolbens oder Schwimmers erzielt wird.

Verfahren des Abbeizens von eisernen Langkörpern, Blechstreifen u. dgl. der Coating Comp. (D. R. P. Nr. 119 206) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand in Form eines Knäuels in die Beize eingetaucht wird, wobei die benachbarten Windungen des Knäuels durch einen biegsamen Scheidekörper von einander getrennt sind, der so gestaltet ist, dass er an verschiedenen Stellen mit den Flächen des Gegenstandes möglichst wenig in Berührung kommt, um die Abbeizung an den Berührungsstellen nicht zu beeinträchtigen.

Vorrichtung zum Verzinken langgestreckter Gegenstände mit über einander liegendem Blei- und Zinkbad derselben (D. R. P. Nr. 122 837) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Berührungsfläche zwischen Zink und Blei an der Austrittsstelle der verzinkten Gegenstände durch einen schmalen, bodenlosen Kasten möglichst eingeschränkt ist, dessen Oberkante unterhalb der Oberfläche des Zinkes und dessen Unterkante unterhalb der Oberfläche des Bleies steht, zu dem Zwecke, durch Schaffung einer möglichst schlackenfreien Berührungsfläche zwischen dem Blei- und Zinkbad eine glatte und gleichförmige Verzinkung zu erzielen.

Herstellung erhabener Verzierungen auf Blechgeschirr nach Vereinigte Eschebach'sche Werke (D. R. P. Nr. 125 800). Nachdem auf das Blechgeschirr die bekannte Grundmasse aufgetragen und dieselbe mit dem Blech durch Einbrennen verbunden worden ist, wird, beispielsweise zur Anbringung einfacher erhabener Linienverzierung, eine durch Anrühren mit Wasser zu einem dickflüssigen Brei gestaltete Masse, beispielsweise Porzellanmasse, auf die Grundmasse der Geschirraussenfläche aufgetragen und durch Schwenken oder sonstiges Bewegen des Geschirres diese Masse gleichmässig auf der Oberfläche vertheilt; diesen Ueberzug lässt man bis auf einen solchen Grad eintrocknen, dass seine Bearbeitung durch Walzen, durch Streichbleche oder andere geeignete Werkzeuge ermöglicht ist. Diese Bearbeitung kann nun dadurch erfolgen, dass man durch passend eingravirte Walzen oder durch an der Arbeitskante entsprechend ausgeschnittene Streichbleche gerade, schräge oder gewundene, sich über die

ganze Aussenfläche ununterbrochen oder mit Unterbrechungen oder nur auf einem Theil der Aussenfläche erstreckende Verzierungen in der aufgetragenen Masse hervorruft. Die Verzierungen können z. B. in geraden, gewundenen oder gewellten Cannelirungen oder Rundstäben u. s. w. bestehen. Das Geschirr wird zur Ausführung dieser Verzierungen fest oder drehbar gelagert und die Bearbeitung der Masse auf dem Geschirr durch das mittels Hand oder mechanischer Vorrichtung geführte Werkzeug bewirkt. Mit diesen Verzierungen versehen, wird das Geschirr in Muffelöfen eingebracht und die verzierende Masse dauernd befestigt, dadurch, dass die Grundmasse wiederum so weit erweicht wird, dass die Masse sich mit ihr vereinigt und dabei zu Biskuit brennt. Sodann wird das Geschirr emaillirt, was durch einmaliges oder mehrmaliges Ueberziehen mit Emaille und Schmelzen derselben in üblicher Weise erfolgt. Die Bemalung der erhabenen Verzierungen kann in der in der Porzellanmalerei bekannten Weise vor sich gehen. — Handelt es sich um complicirtere Verzierungen, die nicht auf die angegebene Weise mechanisch hergestellt werden können, also beispielsweise um Medaillons, Guirlanden u. s. w., so werden diese Verzierungen zunächst in Masse mit oder ohne Hilfe von Formen abgedrückt und dann mittels eines provisorischen Klebemittels auf der Grundmasse des Geschirres befestigt und durch Brennen mit der Masse vereinigt.

Zum Rauhen von Metallgegenständen werden nach P. Müller (D. R. P. Nr. 119963) die Gegenstände mit einem gegen chemische oder andere Einflüsse indifferenten porösen Ueberzug versehen und alsdann gerauht. Die Metallgegenstände werden mit einem Brei, bestehend aus feinem Quarzsand, Kohle, Schwefel und Wasser, bestrichen. Die Metallgegenstände können auch mit einem Klebstoff, wie Leim o. dgl., bestrichen werden, und das pulverförmige Gemisch aus Quarzsand, Kohle und Schwefel wird aufgestreut. Nun werden die Gegenstände schwach geglüht, wobei die Kohle und der Schwefel verbrennen und der Sand an den Gegenständen festbrennt. Nachdem so ein poröser Ueberzug gebildet ist, werden die Gegenstände in ein Chlorammoniumbad gehängt und durch letzteres der elektrische Strom geleitet. Das freiwerdende Chlor wirkt auf die frei gebliebenen Metalltheile, und zwar so schnell und gründlich, dass eine fast augenblickliche Beizung eintritt. Nach dem Herausnehmen aus dem Bade werden die Gegenstände von dem Ueberzuge gereinigt, was zweckmässig durch Stahlbürsten geschehen kann. Die Gegenstände werden alsdann nochmals kurz gebeizt und alsdann mit den betreffenden Stoffen behandelt. Der poröse Ueberzug kann, wenn die betreffenden Gegenstände emaillirt werden sollen, zweckmässig aus Emailmasse bestehen, so dass eine Entfernung des porösen Ueberzuges nach dem Rauhen nicht nothwendig ist, sondern die Gegenstände können nach dem Rauhen sofort erhitzt werden, wobei der poröse Ueberzug (aus Emailmasse bestehend) flüssig wird und sich über die betreffenden Gegenstände gleichmässig vertheilt, wobei die Poren sich füllen.

Vertheilungssieb für Email-Auftragmaschinen von A. Dormoy (D. R. P. Nr. 122 362) ist dadurch gekennzeichnet, dass mehrere grossmaschige Siebe zwischen zwei gitterartigen Rahmen eingespannt sind, zu dem Zwecke, ein Durchbiegen und Verstopfen der Siebfläche zu verhindern, sowie ein gleichmässiges Auftragen der Emailmasse zu bewirken.

Zur Herstellung von Mustern auf Metallgegenständen wird nach J. Mayer (D. R. P. Nr. 117 851) der Metallgegenstand durch Graviren, Pressen, Stanzen, Aussägen, Aetzen u. s. w mit einer aus erhabenen Metallrippen zusammengesetzten Zeichnung versehen. Die entstehenden Vertiefungen der Zeichnung werden mit einem Gemenge von Gummi oder Schwefel oder Celluloid u. dgl., gewünschtenfalls unter Zusatz von Farbstoff ausgefüllt. Etwa überflüssiges Material wird abgehobelt, abgedreht oder abgeschliffen.

Statistik.

Hüttenerzeugnisse Deutschlands, einschl. Luxemburg, für 1900 (vorläufig):

		Menge	Werth 1000 Mk.
Roheisen	t	8 520 540	551 146
Zink	t	153 350	61 090
Blei (Blockblei)	t	121 513	40 697
Kupfer (Blockkupfer)	t	30 929	46 934
Silber	k	415 735	34 653
Gold	k	3 050	8 508
Schwefelsäure und rauchendes Vitriolöl	t	828 188	23 821
Roheisen, insbesondere.		t	
Masseln zur Giesserei		1 372 523	93 873
Masseln zur Flusseisenbereitung		5 983 044	377 577
Masseln zur Schweisseisenbereitung		1 099 761	72 627
Gusswaaren erster Schmelzung		51 262	6 378
Bruch- und Wascheisen		13 950	691
Verarbeitetes Roheisen.			
Gusseisen zweiter Schmelzung		1 765 951	343 194
Schweisseisen und Schweissstahl		1 011 214	178 800
Flusseisen und Flussstahl		6 360 851	962 904

Die Gewinnung der hauptsächlichen Hütten-Erzeugnisse (in t). (Vgl. J. 1900, 236.)

	1890	1895	1896	1897	1898	1899
Roheisen im Deutschen Reich .	4 099 538	4 769 687	5 563 677	6 009 008	6 366 900	7 160 203
Darunter:						
a) Masseln zur Giesserei . .	551 218	714 178	827 657	923 654	1 081 415	1 246 535
„ „ Flusseisenbereitung . .	1 835 732	2 914 310	3 502 857	3 895 730	4 198 965	4 782 434
„ „ Schweisseisenbereitung . .	1 671 839	1 099 710	1 190 543	1 137 442	1 029 049	1 070 085
b) Gusswaaren 1. Schmelzung	32 812	31 712	32 591	41 234	45 440	48 672
c) Bruch- und Wascheisen .	7 937	9 777	10 029	10 948	12 031	12 477
Zink (Blockzink)	139 266	150 286	153 100	150 739	154 867	153 155
Blockblei	101 781	111 058	113 793	118 881	132 742	129 225
Kaufglätte	3 972	3 433	3 930	3 341	3 857	3 562
Blockkupfer	24 427	25 777	29 319	29 408	30 695	34 634
Schwarzkupfer u. Kupferstein .	793	789	598	315	62	95
Silber (Reinmetall) . . . k	402 257	391 979	428 429	448 068	480 578	467 590
Gold (Reinmetall) . . . k	2 277	3 547	2 487	2 781	2 847	2 605
Zinn (Handelswaare) . . .	64	884	826	929	993	1 481
Schwefelsäure	503 081	605 740	664 741	702 445	754 151	813 141
Rauchendes Vitriolöl . . .	3 963	3 188	4 146	4 685	14 092	19 526
Kupfervitriol	5 854	4 638	6 046	5 549	4 352	5 142
Andere Hütten-Erzeugnisse .	19 839	24 010	25 235	27 889	28 983	30 771
Deutsches Reich	4 902 983	5 699 886	6 565 842	7 053 639	7 492 177	8 351 405
Dazu: Roheisen in Luxemburg	558 913	694 814	808 898	872 458	945 866	982 930
Darunter:						
Masseln z. Giesserei	67 790	141 619	116 699	167 538	150 710	137 362
„ „ Flusseisenbereitung	300 066	458 913	551 904	585 970	651 403	692 966
„ „ Schweisseisenbereitung	191 057	94 282	140 295	118 950	143 753	152 602
Hütten-Erzeugnisse überhaupt .	5 461 896	6 394 700	7 374 740	7 926 097	8 438 043	9 334 335

Roheisenerzeugung der Erde nach H. Rentzsch (Stahleisen 1901, 1324):

	1880 t	1890 t	1895 t	1899 t	1900 t
Ver. Staaten v. Amerika	3 896 554	9 349 943	9 597 449	13 838 634	14 009 624
Grossbritannien . . .	7 800 266	8 030 374	8 022 473	9 454 000	9 052 107
Deutschland mit Luxemburg	2 729 038	4 658 451	5 464 501	8 142 017	8 520 390
Frankreich	1 725 293	1 962 196	2 003 868	2 567 388	2 699 494
Belgien	621 302	829 542	829 131	1 029 920	1 018 507
Oesterreich-Ungarn . .	750 134	945 775	1 025 047	1 427 000	1 475 000
Russland	448 411	926 482	1 452 380	2 783 208	2 925 600
Schweden	382 108	489 887	501 798	560 000	526 868
Spanien	52 000	148 704	221 072	295 840	294 118
Italien	6 000	8 842	10 437	9 788	12 200
Canada	23 100	25 800	32 000	101 200	88 867
Japan	7 000	15 000	35 000	75 000	64 000
Andere Länder, etwa .	40 000	70 000	80 000	110 000	150 000
Zusammen	18 484 206	27 460 996	29 275 156	40 393 995	40 836 775

Geschätzt wird die Roheisenproduction der Erde

für 1800 zu etwa . . .	830 000 t
„ 1830 „ „ . . .	1 830 000 t
„ 1850 „ „ . . .	4 800 000 t
„ 1870 „ „ . . .	12 000 000 t

Stahlerzeugung:

	1880 t	1895 t	1899 t	1900 t
Vereinigte Staaten von Amerika .	1 287 983	6 312 074	10 709 209	10 689 640
Deutschland	624 418	2 830 468	6 290 434	6 645 869
Grossbritannien	1 341 690	3 365 109	4 933 010	4 904 232
Frankreich	388 894	714 523	1 529 182	1 660 118
Belgien	132 052	454 619	729 920	654 827
Oesterreich-Ungarn	134 218	330 000	950 000	945 200
Russland	295 568	574 112	1 250 000	1 830 260
Schweden	28 597	197 177	257 000	300 536
Italien	?	55 000	80 000	104 200
Spanien	?	65 000	120 000	125 000
Zusammen	4 233 420	14 898 082	26 848 755	27 895 882

Eisenerzförderung des Preussischen Staates:

Erzarten	Förderung 1899 t	Förderung 1898 t
Brauneisenstein	1 007 425	931 120
Thoneisenstein	25 982	22 337
Thon- und Brauneisenstein	550	1 186
Thoneisenstein und Sphärosiderit	9 553	7 654
Spatheisenstein	1 801 340	1 662 601
Kohleneisenstein	40 182	52 222
Rotheisenstein	682 944	673 441
Magneteisenstein	27 778	23 475
Oolithischer Rotheisenstein und Thoneisenstein .	85 886	63 355
Bohnerze	608 725	580 854
Raseneisenerze	5 210	2 565
Zusammen	4 295 575	4 020 810

Zinkerzförderung des Preussischen Staates 1899.

Provinz	Zinkerzförderung			Haldenwerth		
	Galmei	Blende	zusammen	im Ganzen	für 1 t	
	t	t	t	Mk.	Mk.	Pf.
Schlesien	184 880	356 988	541 868	23 057 435	42	55
Hannover	—	18 515	18 515	2 623 006	141	67
Westfalen	360	22 611	22 971	2 352 122	102	40
Hessen-Nassau . .	—	14 266	14 266	1 466 144	102	77
Rheinprovinz . .	4 557	61 586	66 143	5 889 451	89	04
Zusammen	189 797	473 966	663 763	35 388 158	53	31

Den statistischen Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt seien folgende Angaben entnommen.

Production von Rohblei in t (vgl. J. 1900, 245):

Länder	1890	1895	1899	1900
Deutschland	101 000	111 000	129 200	121 500
Spanien	140 300	154 500	162 900	154 600
Grossbritannien	48 500	45 500	42 000	35 000
Oesterreich	8 300	8 100	9 700	13 000
Ungarn	1 200	2 300	2 200	
Italien	17 700	20 400	20 500	23 900
Belgien	9 600	15 600	16 500	17 500
Frankreich	4 600	7 600	16 000	17 800
Griechenland	14 200	16 800	18 400	16 100
Andere Länder Europas	*2 000	*3 600	4 300	5 300
Verein. Staaten von Nordamerika .	129 300	142 300	197 000	228 500
Mexico	22 300	68 000	86 500	90 500
Canada [1]	—	4 500	8 100	17 100
Australien [2]	40 500	38 000	68 000	66 000
Südamerika, Ostindien u. s. w. [3] .	—	—	2 200	3 000
Total	539 500	638 200	783 500	809 800

1) Die Zahlen umfassen das in den Vereinigten Staaten aus canadischen Erzen hergestellte Blei, sowie die canadische Ausfuhr an Silberblei, die bis zum Jahre 1900 ganz unbedeutend war; in letzterem Jahr erreichte sie jedoch die Höhe von etwa 10 000 t.

2) Hier bleibt derjenige Theil der Production ausser Betracht, der nicht nach Europa und Amerika ausgeführt wird. Die Gesammtproduction Australiens betrug 1900: 87 100, 1899: 87 600, 1898: etwa 67 000 t. Die Ausfuhr von Blei aus Australien nach Ostasien betrug 1900: etwa 12 500 t, für die Vorjahre stehen keine Zahlen zur Verfügung.

3) Einfuhr aus Chile, Peru, Ostindien und Afrika in Europa.

Bergwerks-Production von Kupfer nach Merton & Cp.

(Tons à 1016 k.)

(Vgl. J. 1900, 246.)

	1885		1890		1895		1900	
Algier	250		120		35		—	
Argentinien	233		150		150		75	
Australien	11 400		7 500		10 000		23 000	
Oesterreich	585		1 210		1 110		865	
Bolivien — Coro-coro	*1 500		1 900		2 250		2 100	
Canada	1 200		3 050		*4 000		8 500	
Chile	38 500		26 120		22 075		25 700	
Kapland — Cape Co.	5 000		5 000		5 350		4 420	
Namaqua	450		1 450		1 730		2 300	
England	2 773		935		580		* 650	
Deutschland — Mansfeld	12 450		15 800		14 860		18 390	
Andere deutsche Minen	*2 800		1 825		1 695		2 020	
Ungarn einschl. Bosnien und Serbien	* 600		300		200		490	
Italien	*2 000		2 200		*2 500		3 000	
Japan	*10 000		15 000		18 430		27 840	
Mexico — Boleo	—		3 450		10 450		11 050	
Andere mexican. Minen	375		875		1 170		*11 000	
Neufundland — Betts Cove	778		735		—		—	
Tilt Cove	—		1 000		1 800		1 900	
Norwegen — Vigsnaes	2 180		925		960		—	
Andere norweg. Minen	380		465		1 725		3 935	
Peru	229		150		450		8 220	
Russland	5 100		4 800		*5 280		8 000	
Schweden	775		830		515		450	
Spanien und Portugal:								
Rio Tinto	23 484	47 878	30 000	51 700	33 500	54 950	35 732	52 872
Tharsis	*11 500		*10 300		12 000		7 965	
Mason & Barry	*7 000		*5 600		*4 100		3 460	
Sevilla	1 800		810		1 050		1 460	
Tinto & Santa Rosa	—		—		—		1 580	
Andere Werke	4 089		4 990		*4 300		2 675	
Ver. Staaten v. Nordamerika:								
Calumet & Hecla	21 075	74 050	26 250	116 325	34 454	172 300	*40 000	268 787
Andere Lake Minen	11 135		18 200		23 582		24 396	
Montana-Minen	30 270		49 560		82 589		114 144	
Arizona	10 135		15 945		21 429		49 447	
Andere Staaten	1 435		6 370		10 246		40 800	
Türkei	—		—		—		520	
Venezuela — Aroa	4 111		5 640		—		—	
	225 592		269 455		334 565		486 084	

Production von Rohkupfer

berechnet für jedes Land aus:

1. zu Rohkupfer verhütteten fremden und einheimischen Erzen und Zwischenproducten,
2. Zufuhren von zu raffinirendem Rohkupfer,
3. Zufuhren von raffinirtem Rohkupfer in t:

	1895	1898	1899	1900
Deutschland	25 777	30 695	34 634	30 929
Grossbritannien	78 246	69 500	79 100	80 000
Frankreich	8 245	7 834	6 600	*7 000
Oesterreich-Ungarn	1 276	1 348	1 479	1 131
Italien	2 375	3 230	3 032	*3 000
Russland	5 854	6 400	7 300	8 100
Andere europäische Länder (Schweden und Norwegen)	1 200	1 300	1 500	1 700
Einfuhr von Rohkupfer in Europa:				
a) Aus Japan	11 500	12 400	21 000	19 300
b) Aus Australien	8 100	14 100	16 400	17 100
c) Aus anderen überseeischen Ländern (siehe Anm. 1)	85 538	168 100	140 000	*185000
Gesammtmenge des aus der betreffenden Jahresproduction für Europa verfügbaren Rohkupfers	228 111	314 902	311 045	353 260
Production der Verein. Staaten, nach Abzug der in den obigen Zahlen bereits enthaltenen Kupferausfuhr aus denselben (siehe Anm. 2)	114 945	100 172	158 212	133 320
Japanisches und australisches Kupfer, das in Asien consumirt wurde	7 300	13 200	9 000	10 200
Total	350 356	428 274	478 257	496 780
Total-Bergwerks-Production nach Henry R. Merton & Cp.	339 919	436 500	479 800	493 860

Anmerkung 1. Rohkupferimport hauptsächlich aus Chile und anderen südamerikanischen Ländern, Vereinigten Staaten, Mexico, Britisch-Nordamerika.

Anmerkung 2.

	1895	1898	1899	1900
Production der Vereinigten Staaten	178 341	250 000	274 000	293 000
Export nach Europa (Kupfer in Erzen, Matte und als Rohkupfer)	63 396	149 828	115 788	159 680
Amerikanische Production für Amerika verfügbar	114 945	100 172	158 212	133 320

Nickelproduction in t:

Jahr	Schweden und Norwegen	Deutschland	Nickelgehalt der aus Neu-Caledonien exportirten Erze, abzügl. des in Deutschland aus neucaledonischen Erzen gewonnenen Nickels			Verein. Staaten von Nordamerika u. Canada	Total	Ungefährer Preis für 1 k Mk.
1889	80	282	1050			409	1829	4,50
1890	100	434	1200			750	2484	4,50
1891	125	594	1900			2160	4779	4,50
1892	97	746	950			1950	3743	4,50
1893	90	893	1600			1800	4383	3,80
1894	90	522	1900			2250	4762	3,60
1895	40	698	1850			1800	4388	2,60
			Production von Nickel aus neucaledonischen Erzen in					
			Deutschl.	Frankr.	England			
1896	20	—	822	1545	340	1700	4427	2,50
1897	—	—	898	1245	715	1900	4758	2,50
1898	—	—	1108	1540	1000	3250	6898	2,50
1899	—	—	1115	1740	1000	3650	7505	2,50
1900	—	—	*1200	1800	1600	3000	7600	3,—

Die für Deutschland angegebenen Productionszahlen umfassen nur die Production im Königreich Preussen; ausserdem wird auch im Königreich Sachsen Nickel producirt, doch sind über die Höhe dieser Production, die nicht bedeutend ist, keine Angaben zu erlangen.

Aluminiumproduction in hk. (Vgl. J. 1900, 246.)

	Deutschland [1])			Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft. Werke in Neuhausen (Schweiz), Rheinfelden (Baden) und Lend-Gastein [2]) (Oesterreich)	England	Frankreich	Verein. Staaten [3])	Gesammt-Production
	Production	Einfuhr	Ausfuhr	Production	Production	Production	Production	
1885	100	—	—	—	10	20	3	133
1890	—	—	—	405	700	370	278	1 753
1895	—	—	—	6 500	—	3 600	4 167	14 267
1899	—	9220	2301	16 000	*5000	10 000	29 483	60 483
1900	—	9434	2685	25 000	*5000	15 000	32 432	77 432

1) Vor 1896 wird Aluminium in der deutschen Statistik nicht speciell aufgeführt.

2) Die Werke zu Rheinfelden und Lend-Gastein sind erst seit 1899 im Betrieb.

3) Die Ausfuhr von Aluminium und Aluminiumwaaren aus den Vereinigten Staaten wird in den officiellen amerikanischen Handelsausweisen erst seit 1898 separat aufgeführt, jedoch nur dem Werth nach angegeben. Derselbe betrug für 1898: 239 997 Doll.; 1899: 291 515 Doll.; 1900: 281 821 Doll.

Nach dem Urtheil mancher Fachleute sind diese Zahlen für Frankreich und die Vereinigten Staaten für die letzten Jahre zu hoch. Leider ist eine Controle nicht möglich.

Quecksilberproduction.

Jahr	Vereinigte Staaten von Nord-amerika t	Spanien t	Oester-reich-Ungarn t	Russland t	Italien t	Gesammt t
1890	796	1819	542	292	449	3898
1895	1179	1506	535	434	199	3853
1896	1036	1524	564	492	186	3802
1897	965	1728	532	617	192	4034
1898	1058	1691	491	362	173	3775
1899	993	1361	504	360	206	3424
1900	1121	1112	481	304	270	3288

Ueber die Production von Quecksilber in Mexico, China, Japan, Chile und Peru sind zuverlässige Angaben nicht zu erhalten. (J. 1900, 247.)

Zinnproduction nach Sargant & Cp. (tons):

	1895	1896	1897	1898	1899	1900
England	6 648	4 837	4 452	4 648	4 034	4 100
Straits-Verschiffungen nach Europa und Amerika	47 840	47 180	41 700	43 350	44 460	46 070
Australisches Zinn, Verschiffung nach Europa und Amerika . .	4 992	4 820	3 466	2 420	3 337	3 178
Banka-Verkäufe in Holland . .	6 221	6 735	8 900	9 038	9 066	11 820
Billiton-Verkäufe in Holland u. Java	4 539	5 040	5 100	5 342	5 057	5 820
Bolivianische Einfuhr in Europa .	4 097	4 039	5 506	4 464	4 753	6 937
Singkep-Verkäufe	644	839	800	—	—	—
tons .	74 981	72 990	69 924	69 262	70 707	77 925
t . .	76 180	74 157	71 042	70 371	71 839	79 171

In der Tabelle sind nicht berücksichtigt und konnten auch, mangels zuverlässiger Unterlagen, nicht berücksichtigt werden:

Die Production Europas (ausschl. Englands) aus eigenen Erzen; ferner die Production von Japan.
Die Ausfuhr der Straits Settlements nach Britisch-Indien, China, Korea, Japan.
Die Ausfuhr von Siam und Niederländisch Indien nach Britisch-Indien, China, Korea, Japan.
Der Selbstverbrauch der Straits Settlements, Siam und Niederländisch Indien.
Der Selbstverbrauch Australiens.
Die Production Chinas.

Hierzu ist zu bemerken:

Die betreffenden Productionen sind nicht bedeutend, jährlich 150 bis 200 t.

Die Ausfuhr von Zinn aus den Straits nach Britisch-Indien und China betrug lt. der Londoner Firma Boustead & Cp.:

	1895	1896	1897	1898	1899	1900
nach Brit.-Indien . .	2053	2198	1653	1563	761	724
„ China	2696	4019	1607	1027	808	1101
t	4749	6207	3260	2590	1569	1825

Das in Australien verbliebene Quantum Zinn dürfte im Jahre 1899 etwa 1000 t betragen haben; für 1900 liegen noch keine Zahlen vor.

Die Production Chinas, über die gar keine Angaben zu erlangen sind, schwankt nach Henry Louis, Newcastle-on-Tyne, zwischen 10000 bis 20000 t jährlich und soll durch den Selbstverbrauch absorbirt werden.

Silberproduction (Hüttenproduction und Bergwerksproduction) [1]. (t)

Productionsländer	1895		1898		1899		1900	
Deutschland	392,0	*181,0*	480,6	*178,8*	467,6	*194,2*	415,7	Noch unbekannt
Grossbritannien . . .	*420,0	*8,7*	*310,0	*6,6*	*275,0	*5,8*	*270,0	
Frankreich	71,1	*17,6*	90,9	*14,8*	82,1	*14,8*	—	
Oesterreich-Ungarn . .	60,5	*67,9*	59,1	*56,4*	60,6	*59,0*	—	
Belgien	66,9	—	100,6	—	120,9	—	123,0	
Spanien und Portugal .	83,0	*109,8*	114,0	*76,4*	88,4	*76,4*	94,5	
Italien	44,2	*5,7*	43,4	*25,0*	30,8	*25,0*	31,1	
Russland	10,8	*12,5*	8,7	*8,7*	4,2	*4,2*	—	
Schweden	1,2	*1,2*	2,0	*2,0*	2,3	*2,3*	—	
Norwegen	5,0	*6,1*	4,8	*5,4*	5,1	*5,2*	5,0	
Türkei	1,5	*8,1*	*1,5	*4,4*	*1,5	*4,4*	—	
Griechenland	—	*35,4*	—	*42,0*	—	*42,0*	—	
Serbien	—	—	—	*0,6*	—	*0,6*	—	
Total: Europa .	1156,2	*454,0*	1215,6	*415,1*	1138,5	*433,4*		
Vereinigte Staaten von Nordamerika . . .	2467,0	*1733,7*	2825,0	*1693,6*	2915,0	*1703,7*	Noch unbekannt	Noch unbekannt
Mexico	1235,0	*1461,0*	1487,0	*1765,1*	1418,0	*1730,1*		
Central- u. Südamerika .	*500,0	*1050,5*	*300,0	*998,8*	*300,0	*782,7*		
Canada	—	*55,2*	—	*138,5*	—	*106,1*		
Total: Amerika .	4202,0	*4300,4*	4612,0	*4596,0*	4633,0	*4822,6*		
Australien	237,5	*389,1*	173,0	*326,4*	165,0	*394,7*	180,0	
Japan	72,5	*67,4*	60,9	*51,6*	56,6	*51,6*		
Gesammtproduction	5668,2	*5210,9*	6061,5	*5389,1*	5993,1	*5202,3*		

1) Die geraden Zahlen geben die von uns berechnete Hüttenproduction an, die schrägen Zahlen die Bergwerksproduction nach den Angaben des amerikanischen Münzdirectors.

Goldproduction betrug nach Eng. Min. (vgl. J. 1900, 244):

Namen der Länder	1899		1900	
	Menge k	Werth in 1000 Doll.	Menge k	Werth in 1000 Doll.
Vereinigte Staaten	105 471	70 096	118 362	78 659
Australien	118 458	78 706	113 282	75 283
Canada	31 675	21 050	39 121	26 000
Russland	36 056	23 963	34 744	23 091
Britisch-Indien	12 618	8 385	14 098	9 369
Mexico	13 960	9 277	12 589	8 366
Transvaal	109 788	72 961	10 300	6 845
China	10 000	6 646	8 276	5 500
Guyana	6 697	4 451	6 112	4 062
Columbien	5 116	3 400	4 213	2 800
Ungarn	3 078	2 043	3 078	2 042
Rhodesia	1 687	1 121	2 428	1 613
Brasilien	2 383	1 584	2 408	1 600

Die Gesammtproduction der Welt i. J. 1900 wird zu 385 910 k, ihr Werth zu 256 462 000 Dollars angegeben. Der bedeutende Ausfall ist durch das Stillliegen fast sämmtlicher Werke in Transvaal während des ganzen Berichtsjahres zu erklären.

Hüttenproduction Oesterreichs i. J. 1899:

Gold	75,68 k
Silber	39 563,98 „
Quecksilber	5 355,6 hk
Kupfer	11 235
Kupfervitriol	2 351
Frischroheisen	8 723 517
Gussroheisen	1 240 337
Roheisen überhaupt	9 963 854
Blei	97 362
Bleiglätte	15 265
Kobaltschlamm	216
Zink (metallisch)	67 159
Zinkstaub	4 760
Zinn	406
Antimon (regulus)	1 369

1900 lieferte Oesterreich 21 539 917 t Braunkohle und 10 992 545 t Steinkohle, also weniger wie früher [1]); ferner:

Gold	70,99 k
Silber	39 571,76 „
Quecksilber	5 103,6 hk
Kupfer	8 811
Kupfervitriol	2 343,9

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlennoth (Braunschweig 1901).

Frischroheisen	8791318 hk
Gussroheisen	1210749
Roheisen überhaupt	10002067
Blei	106503
Bleiglätte	12878
Nickelspeise	90
Nickelsalze	37
Kobaltschlamm	185
Zink (Blockzink)	61380
Zinkstaub	6035
Zink überhaupt	67415
Zinn	396
Antimon (regulus)	610
Antimonium crudum	111
Sonstige Antimonproducte	808
Uranpräparate	113
Eisenvitriol	4741
Schwefelsäure	70674
Alaun	6200
Mineralfarben	28282
Braunkohlen-Briketts	650008
Steinkohlen-Briketts	566945
Koks	12279183

Ungarn (vgl. J. 1900, 241):

Gold	3068,9 k
Silber	20991,2 „
Kupfer	1649 hk
Blei	21656
Braunkohle	42925843
Steinkohle	12388554
Briketts	311372
Koks	103364
Hochofenroheisen	4516371
Giessereiroheisen	196309
Rohantimon- und Antimonmetall	9397
Schwefelkohlenstoff	11205
Schwefelsäure	14634
Schwefel	1162
Quecksilber	269
Erdpech	30599
Mineralöl	21246
Zinn (Löth-)	19
Wismuth	29
Cementkupfer	6580

Italien lieferte im J. 1900:

Steinsalz	18331 t
Soolsalz	10890
Erdöl	1683
Borsäure	2491
Mineralkohlen	479896
Roheisen	23990
„ II. Schmelzung	18581
Stabeisen	190836
Stahl	115887
Weissblech	10000

Kupfer in Blöcken	322 t
„ „ Blechen, Röhren u. Draht	5 391
Messing u. Bronzearbeiten	4 121
Maillechort in Blechen	124
Deltamstahl	425
Weissmetall	22
Zink in Blöcken	547
Blei in Blöcken	23 763
Silber	31 168,5 k
Gold	57,5 k
Antimon, Regulus	526 t
„ Oxyd	600
Quecksilber	260
Schwefel, roh	544 119
„ raffinirt	157 957
„ gemahlen	142 932
Seesalz	338 034

Roheisenerzeugung Grossbritanniens in t:

	1899	1900
Schottland	1 185 507	1 172 358
Durham	1 057 581	991 236
Cleveland	2 144 326	2 128 405
West-Cumberland	932 901	905 449
Lancashire	741 947	787 430
Süd-Wales	958 063	872 185
Lincolnshire	337 823	322 281
Northamptonshire	278 994	274 929
Derbyshire	370 016	341 198
Notts und Leicestershire	292 193	259 958
Süd-Staffordshire und Worcester	400 756	356 186
Nord-Staffordshire	309 394	283 650
West- und Süd-Yorkshire	310 364	280 814
Shropshire	44 362	46 034
Nord-Wales und übrige Bezirke	89 977	78 994
Summa	9 454 204	9 051 107

Frankreich lieferte Roheisen (t):

Erzeugung	1899			1900		
	Puddel-Roheisen	Giessereiroheisen und Gusswaaren I. Schmelzung	Zusammen	Puddel-Roheisen	Giessereiroheisen und Gusswaaren I. Schmelzung	Zusammen
mit Koks	2 054 731	498 178	2 552 909	2 148 685	521 790	2 670 475
„ Holzkohle	11 206	3 243	14 449	10 776	4 161	14 937
„ gemischt. Brennstoff	—	11 043	11 043	—	14 082	14 082
Insgesammt	2 065 937	512 464	2 578 401	2 159 461	540 033	2 699 494

Belgien i. J. 1899:

Koks	2 304 607 t
Briketts	1 276 050
Roheisen:	
Frischroheisen	317 029
Gussroheisen	84 165
Bessemer-Roheisen	169 664
Thomas-Roheisen	453 718
Rohzink	122 843
Blei	15 727
Fertige Eisenwaare:	
Bleche	97 604
Sonstige	377 594
Fertige Stahlwaare	633 950
Zinkbleche	34 289
Silber	134 331 k

Russland lieferte Roheisen (t):

Jahr	Süd-Russland	Ural	Polen	Central-Russland	Nord-Russland	Finland	Sibirien	Zusammen
1880	21 200	301 700	44 400	53 700	3 200	21 100	4 200	449 500
1890	219 900	454 200	127 400	94 300	2 100	22 100	7 200	927 200
1891	253 400	490 600	127 400	101 300	3 100	21 400	8 400	1 005 600
1892	282 000	502 000	151 200	105 400	3 400	22 500	6 400	1 072 900
1893	328 600	506 900	165 700	117 600	3 200	20 900	7 000	1 149 900
1894	448 700	543 100	181 700	126 200	4 200	20 900	8 800	1 383 600
1895	558 100	542 600	191 000	126 400	2 900	22 800	9 600	1 453 400
1896	642 100	584 600	222 600	137 600	4 900	22 900	7 400	1 622 100
1897	759 900	667 100	229 300	178 200	5 700	30 900	10 600	1 881 700
1898	1 006 100	713 800	263 400	180 600	26 400	24 000	8 800	2 223 100
1899	1 355 100	735 000	308 900	248 500	32 100	24 000	8 800	2 707 400

Die Vereinigten Staaten lieferten (nach Eng. Min., Juni 1901):

Aus eigenen Erzen.

	1899	1900
Gold k	105 471	117 611
Platin k	—	5,4
Silber k	1 776 829	1 852 564
Kupfer t	263 685	272 536
Blei t	196 938	250 301
Zink t	117 644	111 794
Quecksilber (Flaschen)	28 879	27 855
Antimon t	1 137	1 452
Aluminium k	2 948 381	3 243 219
Roheisen t	13 615 350	13 749 797
Ferromangan t	223 284	260 073
Ferromolybdän t	2,7	5
Nickel k	10 205.6	4 407
Molybdän k	13 608	14 515
Wolfram k	20 412	15 855

Aus fremden Erzen und Metallgemischen.

Gold k	44 274	60 605
Silber k	1 261 014	1 450 024
Kupfer t	18 443 195	28 342 688
Blei t	69 330 491	93 750 340
Nickel k	3 650 708	3 498 648

Mansfelder Kupfer- und Silberwerke im J. 1900:

Die Förderung an Minern (Kupferschiefer) hat 671 918 t betragen. Die Selbstkosten für 1 t beliefen sich auf 32,98 Mk.

Auf den vier Rohhüttenwerken (Kreuz-, Koch-, Eckardt- und Kupferkammerhütte) wurden insgesammt 668 510 t Schiefer und Dachberge verschmolzen. Beim Spuren des Rohsteins sind 461 t Sanderze zugeschlagen worden, so dass das gesammte Schmelzquantum aus eigenen Minern 668 971 t betragen hat. Die Rohsteinproduction belief sich auf 47 573,2 t. Die Rohsteinproduction für 1 t Minern hat sich auf 71,16 k gestellt.

Das Metallausbringen im Roheisen für 1 t Miner der Förderung betrug im Gesammtdurchschnitte 27,83 k Kupfer und 0,155 k Silber. Der durchschnittliche Silbergehalt für 100 k Kupfer stellte sich auf 0,557 k.

Die Gesammtproduction an Kupfer aller Art hat 18 675,7 t betragen, davon 17 634,2 t Mansfelder Raffinad, 965,1 t Elektrolytkupfer und 76,5 t Raffinad aus fremden Producten. Bei der elektrolytischen Raffination von silberhaltigem Anodenkupfer wurden ausserdem 9502,9 k Anodenrückstände mit 4461 k Silber und 0,9 k Gold gewonnen. In der Entsilberungsanstalt wurden insgesammt 97 506,4 k Feinsilber ausgebracht. Das Ausbringen aus 1 t Spurstein an Feinsilber beträgt 4,1 k.

Auf den beiden Röstgascondensationsanstalten (auf Eckardt- und Kupferkammerhütte) wurden aus 6059 t Kammersäure von 50° B. 5410 t Schwefelsäure von 55° B., sowie aus 1440 t Kammersäure von 50° B. 1150 t Schwefelsäure von 60° B. und ferner aus 5562 t Kammersäure von 50° B. in Faure-Kessler'schen Schalenapparaten 3475 t Schwefelsäure von 66° B. dargestellt. Die Production beider Anstalten an Kammersäure von 50° B. hat 21 648 t betragen.

Die Erzeugung von Schlackensteinen aller Art hat betragen: An getemperten und gewöhnlichen Bauschlacken 157 140 Stück, an getemperten Pflasterschlackensteinen 13 099 026 Stück, an getemperten Platten 2 573 220 Stück, an getemperten Bordsteinen 47 215 Stück und an getemperten Chaussirungsschlacken 10 353 cbm.

Der Verkaufspreis für das Mansfelder Raffinadkupfer stellte sich durchschnittlich auf 153,45 Mk. für 100 k (gegen 145,37 Mk. im J. 1899), jener des Elektrolytkupfers auf 152,57 Mk. (gegen 148,49 Mk.) für 100 k. Verkauft wurden an Kupfer und Silber: 17 970,94 t Raffinad im Werthe von 27 565 651,13 Mk. 999,96 t Elektrolytkupfer für 1 525 671,50 Mk. und 97 495,905 k Feinsilber mit einem Werthe von 8 146 093,36 Mk.

Ilseder Hütte und Peiner Walzwerk im J. 1900:

Die Hochöfen Nr. 2. 3 und 4 der Ilseder Hütte standen ununterbrochen im Feuer. Es erzeugte

		f. d. Hochofentag
Hochofen 2 . . .	75 547 600 k	oder 206 980 k
„ 3 . . .	70 476 500 „	„ 193 086 „
„ 4 . . .	75 002 400 „	„ 205 486 „
zusammen . . .	221 026 500 k	oder 201 851 k

Von dem erzeugten Eisen erhielt das Peiner Walzwerk 218 997 500 k, andere Abnehmer 40 000 k.

Es wurden verbraucht:

	für 1000 k Eisen
646 403 260 k Erze und Schlacken . . .	(2924 k)
222 734 900 „ Koks	(1008 k)

Mehrverbrauch von 24 k Koks auf 1000 k Eisen gegen 1899 war die Folge schlechterer Qualität des Koks und geringeren Erzausbringens (34,2 Proc.) Die unmittelbaren Herstellungskosten des Roheisens betrugen 40,45 Mk. für 1 t gegen 36,30 Mk. im J. 1899. Die Steigerung der Gestehungskosten war fast ausschliesslich Folge der gezahlten höheren Preise für Kohlen und Koks[1]).

Bei den Walzwerken betrug die Production 171 892 t gegen 202 143 t in 1899, der Versandt an Walzwerkserzeugnissen 155 539 t gegen 200 401 t in 1899, Phosphatmehl 69 561 t gegen 69 678 t in 1899. Ins Ausland gingen von den Walzwerkserzeugnissen im J. 1900 29 017 t gegen 39 143 t in 1899.

---

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlennoth (Braunschweig 1901).

III. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Kalk.

Glas.

Ringhafenofen mit Regenerativ-Feuerung. Nach W. P. Sauerland (D. R. P. Nr. 116 943) ist der Feuerraum des Hafenofens mit Regenerativgasfeuerung mit einem ringförmigen Gewölbe überspannt. Das eine von zwei Brennersystemen *a* (Fig. 136) dient zur oberen Beheizung des Hafeninhaltes und gestattet von der hochgezogenen Ofenmitte aus eine Flammenentwickelung im oberen Theil des Feuerraumes. Die sich unterhalb der Herdbank bildenden Flammen des nahe dem Herdringe in den Ofenraum einmündenden anderen Brennersystems *b* dienen zur unteren Beheizung der Häfen.

Fig. 136.

Glashafenofen mit directer Feuerung von F. H. Becker (D. R. P. Nr. 115 636) hat einen freistehenden Feuerschacht *d* (Fig. 137) von geringer Wandstärke, dessen Zugang von aussen durch zwischen sternförmig angeordneten Pfeilern *b* gespannte, die Ofensohle und die Häfen tragende Gewölbe *a* ermöglicht wird, zu dem Zwecke, den Ofenschacht von aussen zu kühlen und Auswechselungen desselben während des Betriebes vornehmen zu können.

Vermeidung von Luftblasen beim Ueberführen geläuterter Glasmasse aus Wannen in Giessgefässe u. dgl. Nach V. Bertrand (D. R. P. Nr. 116 318) bildet die Ausflussrinne der Wanne *a* (Fig. 138) mit der ihr zugekehrten Seite des Giessgefässes *b* eine möglichst ununterbrochene, schwach geneigte Leitfläche für die abfliessende Glasmasse, auf der diese ohne freien Fall und ohne Luftblasenbildung in das Giessgefäss gelangt. Dieses wird in einem an den Wannenofen angebauten Anwärmofen *c* zum Zwecke der Austreibung absorbirter Luft entsprechend der Temperatur des Wannenendes erhitzt, so dass eine nochmalige Läuterung der Glasmasse in dem Giessgefässe unnöthig ist.

Fig. 137.

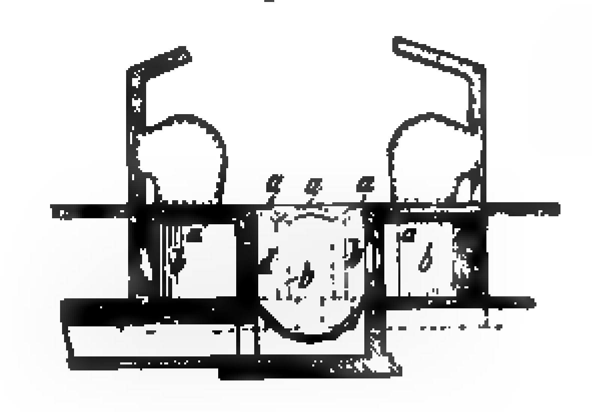
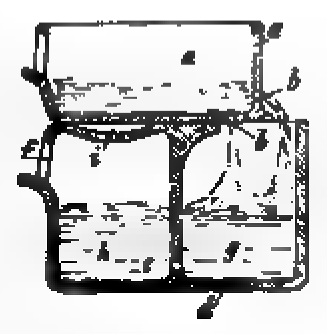


Fig. 138.

Hafen zum stetigen Schmelzen und Läutern von Glas. Nach L. M. Règle (D. R. P. Nr. 124 699) hat der Glashafen *a* (Fig. 139) Abflussöffnungen *b*, der untere durch die Wand *e* getheilte Hafen *d* eine oder mehrere Arbeitsöffnungen *f*. Der Glassatz wird in *a* geschmolzen, die Schmelze in *g* geläutert und aus *h* verarbeitet. An *a* können Ohren zum Einstecken anzuwärmender Flaschen oder Pfeifen angebracht sein. *i* ist ein Durchgang für die Flamme. Die Wand *e* kann gekrümmt sein, so dass *h* zum Theil von *g* umfasst wird.

Fig. 139.



Zum Schmelzen, Läutern und Giessen von Glas wird nach A. de Moriamé (D. R. P. Nr. 122 639) jeder Hafen mit einer für einen Guss gerade ausreichenden Menge des Glases beschickt und nach dem Fertigschmelzen im Schmelzofen in einem an den Schmelzofen angebauten und von demselben geheizten Kühlofen auf Giesstemperatur abgekühlt.

Glasofen mit der Einrichtung, dass die Flamme sowohl eine wechselnde, als auch eine ununterbrochene sein kann, von M. Rösch (D. R. P. Nr. 123 238) ist dadurch gekennzeichnet, dass mit den von unten

nach oben verjüngt zulaufenden Kanälen, welche zwischen den Gas- und Luftwärmespeichern und den Herden liegen, im Mauerwerk liegende Kanalgruppen verbunden sind, um ausser der in den Wärmespeichern erhitzten Luft die in den Kanälen erhitzte Luft in die Herde einführen zu können, in welchem Falle eine besondere Kanalgruppe zum Abführen der Verbrennungsgase dient.

Zum elektrischen Schmelzen von Glas wird nach Becker & Cp. (D. R. P. Nr. 124 702) der Glassatz den Elektrodenpaaren *a* und *b* (Fig. 140) zugeführt und durch die Lichtbogen geschmolzen. Die Schmelze wird in *e* durch einen Strom, welcher mittels der in besondere Kammern *c* eintauchende Elektroden *d* zugeführt wird, weiter erhitzt und geläutert und im Raume *f* zur Verarbeitung gesammelt. Auch durch *f* kann zwecks Wärmezufuhr ein Strom geschickt werden.

Fig. 140.

Flüchtigkeit des Bleioxyds. Nach M. Stoermer (Chemzg. 1901, 818) wurden Gläser durch Zusammenmischen und Schmelzen folgender Mengen Bleioxyd und Kieselsäure bereitet:

1.	88 g Bleioxyd u.	12 g gemahl. Sand, entspr. d. chem. Formel	PbO,	0,5 SiO_2
2.	78,6 „ „ „	21,4 „ „ „ „ „ „	„ „	1,0 „
3.	71,0 „ „ „	29 „ „ „ „ „ „	„ „	1,5 „
4.	64,7 „ „ „	35,3 „ „ „ „ „ „	„ „	2 „
5.	59,46 „ „ „	40,54 „ „ „ „ „ „	„ „	2,5 „

Unter Berücksichtigung des Glühverlustes des Bleioxydes von 3,3 Proc. enthielten diese Mischungen in Procenten folgende Mengen an Bleioxyd und Kieselsäure:

In 1.	87,64	Bleioxyd und	12,36	Kieselsäure
„ 2.	78,03	„ „	21,97	„
„ 3.	70,5	„ „	29,7	„
„ 4.	63,92	„ „	36,08	„
„ 5.	58,8	„ „	41,2	„

Die Mischungen wurden nun bei möglichst oxydirendem (rauchfreiem) Feuer eingefrittet und in den Fritten die Mengen des Bleioxydes und der Kieselsäure bestimmt:

Bleioxyd		Kieselsäure	Verlust an Bleioxyd
In 1.	85	14,4	16,7
„ 2.	76,4	23,3	7,6
„ 3.	69,0	30,3	4,0
„ 4.	63,03	37,0	3,8
„ 5.	58,00	41,4	1,8

Beim Einfritten von Bleigläsern geht somit ein Theil des Bleioxydes verloren, und zwar um so mehr, je reicher das Glas an Bleioxyd ist. Wird reducirend eingefrittet, so ist der Verlust an Blei noch grösser. Die einmal gebildeten Bleigläser gaben, nochmals im oxydirenden Feuer erhitzt, kein Flussmittel mehr ab, sondern sind wie die Alkali-Kalk-Gläser beständig. Im reducirenden Feuer jedoch wird das Bleisilicat zerstört und Blei frei gemacht, welches verdampft. Es verflüchtigt sich nicht das Bleisilicat, sondern das Blei als solches und beim Einfritten ein Theil als Bleioxyd. Bei der Herstellung von Bleiglasuren ist also das rauchende Feuer sorgfältigst zu vermeiden. Geschieht dies nicht, so geht ein Theil des Flussmittels als Blei weg, die Glasur wird also zerstört und schwerer fliessend. Sie kann dann nicht mehr bei derselben Temperatur blank werden, wie die im oxydirenden Feuer gebrannte. Sorgt man aber für rauchfreies Feuer, so wird man, ist der Schmelzpunkt der Glasur nach der Brenntemperatur richtig angesetzt, niemals bei richtiger Behandlung derselben über ein „Nichtblankwerden" einer Bleiglasur zu klagen haben.

Den Schmelzprocess in den Glaswannen[1]) bespricht Ch. Dralle (Chemzg. 1901, 66). Wird der Schmelzprocess regelrecht geleitet, so schwimmen nach völligem Niederschmelzen der eingelegten Gemengehaufen auf der Oberfläche des Glasspiegels im Schmelzraum der Wanne einzelne bis 0,5 m im Durchmesser grosse Partien von sog. Glasgalle. Letztere lässt sich bei genügend hoher Hitze wegschüren, was aber gewöhnlich nicht geschieht, sondern es wird, um die Wanne voll zu halten, eine neue Gemengepost eingelegt, und die Glasgalle verzehrt sich der Hauptsache nach bis auf eine Anzahl runder Spiegel von „Salzwasser", wie der Glasmacher sagt, sobald nach Verlauf von einigen Stunden die Gemengehaufen wieder niedergeschmolzen sind. Bei regelmässigem Betrieb wiederholt sich beständig dieser Vorgang, und dabei zeigen die einzelnen Gemengehaufen, welche im Niederschmelzen begriffen sind, eine kegelförmige Gestalt, „das Gemenge schmilzt spitz", sagt in diesem Falle der Schmelzer. Bei diesem regelrechten Verlauf der Schmelze arbeitet das niederschmelzende Gemenge lebhaft, und man sieht, wie sich ständig grosse Gasblasen unter hörbarem Geräusch entwickeln; im Innern des einzelnen Gemengehaufens haben die einzelnen Gemengetheilchen ihre staubige Beschaffenheit noch beibehalten, während die äussere Hülle des ersteren schon verglast erscheint. Nach zwei Richtungen hin kann nun der Schmelzprocess, soweit er abhängig ist von dem Verhältniss der Kohle zum Natriumsulfat, unrichtig geleitet werden. Entweder es zeigt sich zu viel Glasgalle im Schmelzraum, ja es tritt dieselbe bis vorn in den Arbeitsraum der Wanne und selbst, sofern die Kränze oder Schiffchen, aus welchen das Glas mittels der Pfeife entnommen wird, schadhaft sind, in erstere und macht das Glas zur Ver-

1) F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1900) S. 704.

arbeitung untauglich. Dieser fehlerhafte Vorgang tritt ein, wenn die genügende Menge Kohle, bez. welche reducirende organische Substanz sonst angewandt wird, fehlt. Es kann dann die Möglichkeit eintreten (wenn dieser Ueberschuss an Glasgalle nicht zuvor durch Daraufschüren oder durch Abbrennen mittels Sägespäne u. a. m., oder schliesslich, wenn es sich um einen kleinen Schmelzraum handelt, durch Abschöpfen mit der Kelle entfernt wird, und es wird zu früh neues Gemenge eingelegt), dass das Sulfat sich in das Glas einschürt und letzteres, erfüllt mit unzähligen Bläschen, sog. „Gispen", an die Arbeitsstellen gelangt und zum Verarbeiten untauglich wird. Oder es ist Kohle, oder überhaupt organische Substanz, im Ueberschuss vorhanden, und es treten dann nach dem Niederschmelzen des Gemenges keine Spiegel von „Salzwasser" auf, sondern die Oberfläche des unten klaren, blanken Glases ist mit einem schäumigen, pelzartigen Ueberzug bedeckt, welcher ein langes Daraufschüren erfordert, am einfachsten aber durch einige Kellen darüber gestreutes Glaubersalz sich rasch beseitigen lässt. In diesem Falle schmelzen die einzelnen Gemengehaufen nicht spitz ab, sondern sie liegen flach, und der Schürer sagt, das Gemenge schmilzt „platt". Tritt diese Erscheinung auf, so bekommt gleichzeitig das Glas leicht einen sattgrünen bis blaugrünen Farbenton, während bei einem Ueberschuss von Sulfat gewöhnliches Flaschenglas eine gelbgrüne Färbung annimmt. Die Ursache für diese Dunkelfärbung des Glases ist in der Löslichkeit sehr kleiner Mengen Schwefelmetalle im Glasfluss zu suchen. Die Glasgalle besteht wesentlich aus Sulfat. — In einer mit einer grossen Glaswanne arbeitenden Glasfabrik wurden jährlich 480 t calcinirtes Natriumsulfat verschmolzen mit einem mittleren Gehalt von 1,22 Proc. Chlornatrium. Mithin gelangten in 24 Stunden rund 16 k und im Jahre 5856 k des letzteren in den Schmelzprocess. Dralle ist der Ansicht, dass sich das Chlornatrium sämmtlich verflüchtigt, und zwar als solches, dass es aber gar keine Gelegenheit findet, eine Rolle bei der Verflüchtigung des Aluminiums, Calciums u. s. w. in Form von Chloriden zu spielen, da es längst vergast ist, bevor es mit den Oxyden jener Metalle in Wechselwirkung treten kann. Auf dem Wege von der Wanne bis in den Kamin wird das Chlornatrium unter der Einwirkung der SO_2 und SO_3 sich umsetzen in Na_2SO_4 und HCl, welche mit den Abhitzegasen aus dem Kamin entweicht. — Hier und da wird in Flaschenglasfabriken ein Sulfat mit beträchtlichem Gehalt an freier Schwefelsäure verarbeitet. In solchen Fällen werden natürlich die Scharmottesteine der Wanne, besonders die der Lufterhitzer, einem sehr heftigen Angriff ausgesetzt. In einer bei Warschau belegenen Flaschenglasfabrik wird z. B. in der dortigen Siemens-Wanne ein Sulfat mit 10 Proc. SO_3 unter Zusatz von einer dem Gehalt an freier SO_3 entsprechenden Menge Kochsalz verwendet. Der Erfolg ist der, dass die bedeutenden Mengen entweichender Salzsäure die Regeneratorkammern so sehr angreifen, dass ein Auswechseln derselben jedes Jahr erforderlich wird. Unter gewöhnlichen Bedingungen halten die Lufterhitzerkammern bez. Regeneratoren sonst 3 bis 5 Jahre

und noch länger. Auch eine grössere Flaschenfabrik in Deutschland bediente sich noch vor einigen Jahren dieser unvortheilhaften Einführung des Natrons in den Schmelzprocess der Glaswannen. Häufig wird in den Flaschenfabriken ein chromhaltiges Glaubersalz, dessen Preis sich wesentlich billiger stellt als der des gewöhnlichen Sulfates, verwendet, und zwar wird dieses chromhaltige Sulfat bei der Herstellung von Chromaten als Nebenproduct gewonnen. In demselben fand sich ein Gehalt von 1,16 Proc. Na_2CrO_4, oder berechnet auf Cr_2O_3, 0,55 Proc. des letzteren. In einer Fabrik werden von diesem chromhaltigen Sulfat an einer Wanne in 24 Stunden 1200 k verschmolzen, und das gesammte Chrom geht wohl in den Glasfluss, dem es einen satten grünlich-gelben Farbenton verleiht, ein. Es gelang in keinem Falle, in den Anflügen, welche sich in den Darrenkanälen bilden, mehr als ganz geringe Spuren Chrom nachzuweisen. — In weit grösserem Maasse wird sich der Flussspath bei den Verflüchtigungen betheiligen können, da die Fluorverbindungen flüchtiger sind als die Chlorverbindungen. Wahrscheinlicher scheint aber nach Benrath's Ansicht, dass der Flussspath während des Schmelzprocesses sich in folgender Weise umsetzt: $SiO_2 + 2CaF_2 = SiF_4 + 2CaO$. Letzteres geht in den Glasfluss ein, während SiF_4 mit den Abhitzegasen entweicht. Man kann den Verbrauch an Flussspath für eine grössere Wanne im Jahre auf rund 70 t rechnen, was einem täglichen Bedarf von rund 165 k gleichkommt. Es werden somit unter der Annahme, dass sämmtliches Fluor in Form von SiF_4 fortgeht, täglich von letzterem 103 k aus dem Kamin entweichen, wenn 96proc. Flussspath verschmolzen wird, und man kann sich hiernach eine Vorstellung machen, wie viel SiF_4 eine Flaschenfabrik grösseren Umfanges durch den Kamin entweichen lässt. — Ausgeschlossen erscheint es bei den zwischen 200° bis über 300° betragenden Temperaturen im Kamin, dass dort bereits $SiF_4 . 2HF$, durch Zersetzung des SiF_4 entstanden, vorhanden ist. Die Annahme liegt nahe, die dichten weissen Nebel, welche die Rauchgase der Glasfabriken beim Verlassen des Schornsteins bilden, auf die Gegenwart von SiF_4 in den Abhitzegasen zurückzuführen; jedenfalls aber wirken bei der Entstehung dieser weissen Nebel die in ersteren vorhandene SO_2 und SO_3 ebenfalls mit. Von der glasätzenden Wirkung der mit den Abhitzegasen entweichenden Fluorverbindungen kann man sich leicht überzeugen, wenn man sich die matten angeätzten Glasscheiben in der den Rauchgasen einer mit Flussspath arbeitenden Glashütte ausgesetzten Umgebung ansieht.

Unmittelbar vor der Einmündung des Hauptschornsteinkanals der Stralauer Flaschenfabrik zu Stralau in den Kamin, welcher die Abhitze von vier Glaswannen aufnimmt, hatten sich die Wandungen des Kanals mit einer ganz leichten, lockeren, fast rein weissen, filzigen, scheinbar amorphen Masse bedeckt, welche die Mündung dieses Kanals derart verengte, dass dieser Anflug von Zeit zu Zeit entfernt werden musste, um kein Zughemmniss zu bilden. Die Temperatur an dieser Stelle betrug als Mittel vieler Messungen mit dem Stickstoffthermometer 370 bis 415°.

Die in Zwischenräumen von einem bis mehreren Jahren gesammelten Anflüge zeigten keine Uebereinstimmung unter einander in der chemischen Zusammensetzung.

1. In der mit siedendem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter chemisch reiner Salzsäure bewirkten Lösung fanden sich:

51,15	Proc.	SO_3
35,52	„	Na_2O
1,08	„	K_2O
3,36	„	CaO
1,65	„	Al_2O_3
1,08	„	Fe_2O_3
1,65	„	SiO_2
0,18	„	HCl
95,67	Proc.	

Unlöslich blieben 4,2 Proc., welche aus Sandkörnchen bestanden. Somit würde sich die Zusammensetzung berechnen zu:

0,30	Proc.	NaCl
3,31	„	Na_2SiO_3
77,19	„	Na_2SO_4
2,00	„	K_2SO_4
8,16	„	$CaSO_4$
2,77	„	$Al_2(SO_4)_3$
0,82	„	Al_2O_3
1,08	„	Fe_2O_3
4,20	„	Sand.

2. In einer anderen später entnommenen Probe wurde der Gehalt an Natriumsulfat zu 70,60 Proc. gefunden. In salzsäurehaltigem Wasser war die Masse in der Siedehitze löslich bis auf einen 1,96 Proc. betragenden, aus Sand bestehenden Rest. Die Lösung enthielt:

19,70	Proc.	Al_2O_3
12,00	„	CaO
21,50	„	Na_2O
48,80	„	SO_3.

3. 8 Jahre später bildete der Anflug harte, weissliche bis gelblichweisse, sauer reagirende, ebenfalls einheitlich aussehende Krystallkrusten, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

3,42	Proc.	SiO_2		6,95	Proc.	Na_2SiO_3
7,97	„	Al_2O_3		64,72	„	Na_2SO_4
1,46	„	Fe_2O_3		14,64	„	$CaSO_4$
6,03	„	CaO	oder	4,84	„	$Al_2(SO_4)_3$
31,79	„	Na_2O		1,46	„	Fe_2O_3
48,40	„	SO_3		6,80	„	Al_2O_3
Spur		Cl		Spur		Cl.

Ein ähnliches Gebilde fand sich auch an der gleichen Stelle der Flaschenfabrik zu Osterwald und musste gelegentlich, um kein Zughemmniss zu veranlassen, entfernt werden. Die Färbung des lockeren, aber krystallinischen Stoffes war nahezu weiss mit einem Stich ins Graue. In der mit verdünnter Salzsäure in der Kochhitze bewirkten wässerigen Lösung wurden gefunden:

Al_2O_3	13,70 Proc.
Fe_2O_3	1,08
CaO	5,73
MgO	1,38
SO_3	37,81
$Na_2O + K_2O$	24,97
	84,67 Proc.

12,83 Proc. blieben ungelöst zurück und dürften wohl aus Sand bestanden haben. Da in den benutzten Rohmaterialien Kali nur in Spuren vorhanden ist, so können die gefundenen Alkalien nur aus Na_2O bestehen, somit berechnet sich der Gehalt an Na_2SO_4 auf 57,22 Proc. Der Rest der dann bleibenden $SO_3 = 5{,}56$ Proc. vertheilt sich auf die übrigen Basen.

In den Lufterhitzerkanälen, welche alle 3 bis 4 Wochen einer Reinigung, falls nicht Zughemmniss eintreten sollte, unterzogen werden mussten, hatten sich krystallinische, harte, klingende Krusten in Gestalt von federbartartigen, grau gefärbten Massen an den Platten angesetzt. Dieselben liessen sich von letzteren mittels eiserner Krücken leicht entfernen und erneuerten sich innerhalb einiger Wochen wieder in solchem Maasse, dass sie in regelmässigen Zwischenräumen in eben genannter Weise abgestossen werden mussten. Untersucht wurden 1891 der Anflug der obersten Reihe Lufterhitzerzüge einer grossen Wanne der Stralauer Flaschenfabrik. Die Temperatur beträgt als Mittel vieler Messungen, angestellt mit Platinlegirungen, zwischen 1000 und 1100°, woraus sich die geringe Menge Alkalien, ferner der Umstand, dass CaO, MgO, Al_2O_3 und Fe_2O_3 zum grösseren Theil im freien Zustande vorhanden waren, zur Genüge erklärt. Chlor war überall nicht vorhanden. Die Substanz hinterliess beim Erschöpfen mit siedendem salzsäurehaltigen Wasser 31,24 Proc. dem Anschein nach aus Sand bestehenden Rückstand. Die salzsaure Lösung, berechnet auf 1,984 Ausgangssubstanz, enthielt:

35,30	Proc.	CaO		Na_2SiO_3 . .	4,22 Proc.
6,80	„	MgO		$CaSiO_3$ . .	2,04
2,08	„	Na_2O		$CaSO_4$ . .	16,38
10,17	„	Al_2O_3	bez.	CaO . . .	27,39
2,35	„	Fe_2O_3		MgO . . .	6,80
3,20	„	SiO_2		Al_2O_3 . .	10,17
9,90	„	SO_3		Fe_2O_3 . .	2,35
				Sand . . .	31,24

Färbungen, welche Eisen- und Manganverbindungen dem Glase ertheilen. Nach Ch. Dralle (Chemzg. 1901, 1132) werden, beginnend bei einem Gehalt von 0,338 bez. 0,357 Eisen, die Gläser, wenn sie dasselbe als Oxydul enthalten, blaugrün, wenn sie es als Oxyd enthalten, gelbgrün gefärbt; diese Wahrnehmung lässt sich bei allen Gläsern mit noch mehr Eisen machen. Es bleibt gleichgültig, ob man das Eisen in Form von Eisenvitriol oder Eisenoxyd einführt, stets ist das Ergebniss in Hinsicht auf die Farbwirkung abhängig davon, ob Gelegenheit geboten ist, das Eisen während der Schmelze in Oxydul oder

Oxyd überzuführen, oder auch es in einer oder der anderen Oxydationsstufe zu erhalten. — Versuche mit Mangan ergaben, dass in den Glasflüssen, in welchen das Mangan als Oxydul vorhanden gedacht werden muss, die Färbung eine bedeutend lichtere ist als in den Gläsern, welche eine höhere Oxydationsstufe des Mangans enthalten. Bemerkenswerth erscheint es, dass bei einem Gehalt von 0,05 bis 0,30 Th. Mangan die Glasflüsse eine, je nachdem dasselbe als Oxydul oder in einer höheren Oxydationsstufe vorhanden gedacht werden muss, schwächere bez. stärkere Grünfärbung aufweisen. Bei einem Gehalt von 0,4 bis 0,6 Th. Mn ist die Färbung weingelb bis lichtgrau, bis sich bei einem Gehalt von 0,6 Th. Mn dem Grau des Glases ein violetter Farbenton beimischt, dort, wo man sich das Mangan, wie man wohl annehmen darf, als Mn_2O_3 zu denken hat. Bei einem Gehalt von 0,7 Mn ist in letztgedachtem Falle die Färbung des Glases eine rothviolette, welche entsprechend dem gesteigerten Gehalt an Mangan 0,8, 09, 1,00, 1,50, 2,00 Th. immer mehr zunimmt, um schliesslich bei einem Gehalt von 3,00 Th. Mn so tief violett zu werden, dass das Glas in dieser Farbtönung nur noch an den Kanten durchscheint, während es in dicken Stücken undurchsichtig erscheint. Die Gläser mit 0,7, 0,8, 0,9, 1,00 Th. Mn, gedacht als Oxydul, zeigen eine weingelbe Färbung, während die Farbtönung bei 1,5 Th. Mn licht bernsteingelb und bei 2 bez. 3 Th. feurig bernsteingelb wird, genau entsprechend dem „Goldgelb“ oder der Bernsteinfarbe der so gefärbten Flaschen des Handels, welche der Berechnung nach einen Gehalt von 2,69 Proc. Mn = 3,5 Proc. MnO aufweisen und die Färbung eines möglichst eisenfreien Glasflusses mittels ebenso eisenarmen hochprocentigen Braunsteins zur Voraussetzung haben. Da es keinen Zweck haben konnte, Gläser mit noch höherem Gehalt an Mangan in Form von Oxyd herzustellen, weil bereits bei einem Zusatz von 3 Th. auf 100 Th. Glas die Färbung desselben eine undurchsichtige wurde, so wurde hiervon Abstand genommen. Es sind somit die weiteren Probeschmelzen nur noch unter Bedingungen ausgeführt, welche eine Reduction des Mangans in mehr oder weniger vollkommenem Grade gewährleisten mussten. Bei einem Zusatz von 4,5 und 5,6 Th. Mn in Form von MnO_2 auf 100 Th. Glas wurde dasselbe braun bis tief braun gefärbt, so dass nur noch die Kanten des Glases durchsichtig blieben, während bei einem Zusatz von 5 Th. Mn auf 100 Th. des Glases die Färbung des letzteren eine klar durchsichtige bernsteingelbe war, wenn die Einführung des Mangans in Form von $MnSO_4 + 5H_2O$ geschah. Es machte sich, mit je mehr Zusatz von Braunstein man arbeitete, eine vermehrte Abscheidung von Glasgalle, geschmolzenem Sulfat, geltend, obwohl zur Zerlegung des Sulfates auf 100 Th. desselben selbst 8 Th. Holzkohle dem Gemenge zugesetzt worden waren. Erst nachdem der Zusatz von letzterer auf 10 Th. erhöht war, zeigte sich auf dem blanken ausgeläuterten Glase keine Spur von geschmolzenem Sulfat mehr, gleichzeitig aber war die Färbung des Glases, trotz des hohen Zusatzes von Mangan, nämlich 5,6 8,8, 11,07 desselben (bezogen auf metallisches Mangan) auf 100 Th. Glas nicht mehr braun,

sondern lebhaft grün gefärbt, und selbst bei Einführung von 11,07 Th. Mangan auf 100 Th. Glas war letzteres klar und durchsichtig geblieben. Diese Grünfärbung trat schon bei 100 Th. Glas mit 5,6 Th. Mangan auf, obwohl hier noch reichlich unzersetztes Sulfat auf dem Glasfluss stand. Bei der Probe, wo auf 100 Th. Sulfat 5 Th. Holzkohle genommen waren, war die Färbung des Glases bei einem Zusatz von 6,6 Th. Mangan fast undurchsichtig braun und nur an den Kanten durchscheinend. Wo auf 100 Th. Sulfat 8 Th. Holzkohle genommen waren, hellte bei einem Zusatz von 7,7, 8,8, 11,07 Th. metallischem Mangan die Färbung zu einem dem gesteigerten Manganzusatz entsprechenden, klaren, durchsichtigen Braun auf. Dieses in Hinsicht auf die Farbtönung wechselnde Verhalten des Mangans, sowie in Zusammenhang damit das je nach dem Verhältniss zwischen Sulfat und Kohle bedingte Auftreten bez. Verschwinden von geschmolzenem Sulfat, welch letzteres in so grossen Mengen bei kleineren Zusätzen von Braunstein gar nicht oder doch nur in geringerem Maasse auftritt, ist nur durch den Umstand zu erklären, dass bei gesteigertem Braunstein-Zusatz der Sauerstoff des ersteren die Holzkohle mehr oder weniger verbrennt und dieselbe so ihrem eigentlichen Zweck der Zersetzung des Sulfates entzieht. Hiermit geht dann Hand in Hand die verminderte Zerlegung des Sulfates, und es wird somit, da entsprechend weniger Schwefeldioxyd entweicht, auch die Reduction der Manganverbindungen zu Oxydul gehemmt werden, weshalb auch die tief braune, ja undurchsichtige Färbung, welche die Anwesenheit grösserer Mengen von Mn_2O_3 verräth, in diesen Gläsern auftritt. Uebrigens ist die Erscheinung, dass bei der Fabrikation von rothbraunem Flaschenglas, wie solches zur Anfertigung von Rheinweinflaschen Verwendung findet, dem mit reichlichen Mengen Braunstein versetzten Gemenge entsprechend grössere Antheile von Kohle zur Zersetzung des Sulfates hinzugefügt werden müssen, wenn nicht grosse Abscheidungen von sogen. Salzwasser oder Glasgalle, in der Hauptsache unzersetztes geschmolzenes Sulfat, den Schmelzprocess und die Arbeit an der Wanne stören sollen, jedem Glastechniker bekannt. Auch die Wahrnehmung, dass bei Verwendung von viel Urgestein, z. B. in Form von Trachyt und Phonolith zwecks Einführung der Alkalien, womit die Herabsetzung des Sulfates Hand in Hand geht, der Farbenton des Flaschenglases ein weit feuriger rothbrauner ist, als wenn man das sogen. Schlegelbraun unter ausschliesslicher Einführung der Alkalien in Gestalt von Sulfat herstellt, in welch letzterem Falle ein das Auge viel weniger ansprechendes, fahles, mattes Braun ohne die feurige rothe Farbtönung entsteht, findet durch oben erwähnte Auffassung ihre Erklärung. Es ist aber auch in letzterem Falle ein ganz bedeutend grösserer Mehrverbrauch von Braunstein erforderlich, als bei reichlicher Verwendung von Urgestein. Eine andere Erklärung findet die Wahrnehmung, dass auch, als dem Gemenge reichliche Mengen $MnSO_4 + 5H_2O$ zugesetzt worden waren, eine bedeutende Abscheidung von Galle stattgefunden hatte; hier reichte eben die Holzkohle nicht aus, um die Gesammtmenge des Natrium- und Manganosulfates zu zerlegen.

Noch unverkennbarer trat diese Thatsache hervor, als 250 g farbloses Glas mit 65,93 g Manganosulfat geschmolzen wurden, es ging nur ein Theil des letzteren in das Glas ein, und die Hauptsache des $MnSO_4 + 5H_2O$ stand als geschmolzenes Salz auf dem klaren bernsteinbraunen Glase. — Um die Wahrnehmung, dass bei gesteigertem Holzkohlenzusatz bis zum Verschwinden der Galle die Färbung, welche dem Glase durch Mangan ertheilt wird, eine grüne ist, weiter zu verfolgen und zu ermitteln, ob auch reine Manganverbindungen sich ebenso verhalten, wurden je 350 g Gemenge mit 8,5 g Braunstein und das andere Mal mit 22,0 g $MnSO_4 + 5H_2O$ gemischt und der Satz niedergeschmolzen; es entstanden beide Male Gläser, welche lebhaft bernsteingelb bis braun gefärbt waren. Beide Gläser wurden mit einem Holzstab kräftig geblasen und darauf die Gläser blank geschürt. Während das erstere eine kräftig grüne Färbung aufwies, blieb das unter Zusatz von $MnSO_4 + 5H_2O$ bereitete unverändert; auch nach wiederholtem Blasen blieb die Farbe völlig gleich. Es ist hierdurch bewiesen, dass reine Mangansalze, in genügender Menge angewandt, den Glasfluss nicht grün färben, sondern bernsteingelb oder braun, wenn das Mangan in der Oxydulstufe im Glas enthalten ist. Eine Erklärung für die Wahrnehmung, dass die Gläser, welche mit einem Zusatz von Braunstein gefärbt werden, grün ausfallen, sofern sie durch einen grösseren Zusatz von Holzkohle oder einfaches Blasen mit einem Holzscheit von Neuem eine reducirende Behandlung erfahren, vermag Dralle nicht zu geben. Für die Praxis lässt sich der Schluss ziehen, dass das Mangan, welches in Form von Braunstein nicht nur zur Erzeugung von goldgelben, rothbraunen und braunen, sondern im Verein mit Eisenverbindungen zur Hervorbringung von lichteren oder dunkleren grüngelben bis kaffeebraunen Farbentönen im Flaschenglas benutzt wird, stets der Hauptsache nach als MnO im Glase enthalten ist; es können aber kleine Antheile des Mangans als Oxyd vorhanden sein, grössere Mengen in dieser Form würden sich sofort durch Undurchsichtigmachen des Glases verrathen. Bei halbweissem bez. weissem Glase, dem aus bekannten Gründen wohl stets Mangan in Form von Braunstein zugesetzt wird, ist ersteres, sofern es sich um mit Sulfat erschmolzenes Glas handelt, stets als Oxydul vorhanden. Es ist somit gerechtfertigt, wenn, wie dies früher empfohlen wurde, man das Mangan anlässlich der Erörterung der Constitution des Glases gleich den Erdalkalien als zweiwerthiges Metall R''O in Rechnung stellt. — In welcher Form das Mangan in den Glassatz eingeführt wird, ob als MnO_2 oder als $MnSO_4 + 5H_2O$, ist auf das Endresultat ohne Einfluss, sofern die Bedingungen zur Oxydation oder zur Reduction genügend vorhanden sind. Bemerkenswerth ist der fast plötzliche Uebergang von einem fast farblosen oder nur schwach grau gefärbten Glase mit 0,5 Proc. Mn zu einem feurig violett gefärbten mit 0,7 Proc. Mn, zwischen welchen das mit 0,6 Proc. Mn mit einer zwischen beiden Farbtönungen stehenden Mittelstufe den Uebergang bildet. Da dieser augenfällige Farbenwechsel durch ein Plus von 0,2 Proc. Mangan hervorgebracht wird, ist der Schluss wohl

gerechtfertigt, dass es sich bei den rothbraun gefärbten Gläsern, welche das Mangan in Form von MnO enthalten, wohl nur um Beimischungen von ganz geringen Mengen Mn_2O_3 handeln kann, welche den gelben bis bräunlichen Farbenton, der dem MnO haltigen Glase zukommt, in den rothbraunen umwandeln. Auch erklärt sich die dem Glastechniker bekannte Thatsache, dass bei der Fabrikation von rothbraun gefärbtem Flaschenglas, wie solches zur Anfertigung von Rheinweinflaschen dient, ein ganz geringer, 5 bis 10 Proc. höher bemessener Mehrzusatz von Braunstein zum Glassatz genügt, um das Glas so tief rothbraun zu färben, dass die daraus hergestellten Flaschen undurchsichtig erscheinen und deshalb unverkäuflich werden. — Die Annahme, Manganoxydul färbe das Glas rosa, kann nicht aufrecht erhalten werden, vielmehr wurde gefunden, dass Manganoxydul, in kleinen Mengen im Glase enthalten, dasselbe überall gar nicht färbt bei zunehmendem Gehalt, bei 0,1 bis 0,3 Mn auf 100 Th. Glas wird letzteres blassgrünlich, bei 0,4 bis 1,0 auf 100 Th. Glas gelblich mit einem grauen Untergrund, bei 1,5 bis 5,0 auf 100 Th. Glas bernsteingelb bis bräunlichgoldgelb. Wird der Manganzusatz noch mehr gesteigert, so hängt der Farbenton des Glases von der mehr oder weniger zu Ende geführten Reduction des Mangans zu Oxydul ab, und Glas, welchem über 11 Th. Mangan zugesetzt wurden, zeigt immer noch eine durchsichtige, klare braune Färbung. — Es gelang, ein Glas herzustellen, in welchem der gesammte Gehalt an CaO durch MnO ersetzt ist. Zu diesem Zwecke musste ein leichter schmelzbares Glas gewählt werden, was ja leicht durch theilweisen Ersatz der Kieselsäure durch Borsäure erreicht werden konnte. Es musste ein Glas nach der Formel: $\begin{matrix} 5SiO_2 \\ 1B_2O_3 \end{matrix} > MnO : Na_2O$ entstehen, wenn folgender Glassatz angewendet wurde:

Kieselsäure	100,00
Krystallisirte Borsäure . . .	41,30
$MnSO_4 + 5H_2O$	80,03
Calcinirtes Glaubersalz . . .	47,30
Holzkohle	5,00

Dieses Gemenge schmolz leicht zu einem blanken Glase aus, auf welchem sich nur ganz geringe Mengen Glasgalle zeigten. Das Glas selbst war durchweg homogen und zeigte in dünnen Stücken eine rein braune, durchsichtige Färbung; in dicken Stücken war es undurchsichtig und nur an den Kanten braun durchscheinend. Da kein Grund dafür spricht, dass in diesem Glase das Mangan als Oxyd vorhanden sein könnte, so bildet dieser Versuch den Beweis, dass grössere Mengen MnO das Glas rein braun färben. — Schliesslich wurde verglichen, wie sich diese Versuche zu den verschiedenen Auffassungen über die Fähigkeit der Manganverbindungen, entfärbend auf die Glasmasse zu wirken, deuten lassen. Es wurden zu den Versuchen Glasflüsse angewendet, welche 0,23 Fe_2O_3 bez. 0,234 FeO auf 100 Th. Glas enthielten. Das Glas von ersterer Beschaffenheit zeigte eine merklich deutlichere ins Blaugrüne

fallende Färbung als das 0,234 FeO enthaltende Glas, welches bedeutend heller war. Während nun ersteres bei einem Zusatz von 0,05 Mn, welches man in Form von 0,072 Mn_2O_3 vorhanden zu denken hat, nicht völlig entfärbt worden war, sondern vielmehr in dicken Massen noch einen eben bemerkbaren grünlichen Unterton aufwies, zeigte sich das 0,234 FeO enthaltende Glas durch einen Manganzusatz von 0,05 in Form von 0,064 MnO fast völlig entfärbt, es war in dicken Massen nahezu farblos. Die gleiche Wahrnehmung konnte man bei Verdoppelung des Manganzusatzes machen. Dieses Verhalten eisenoxydulhaltiger Gläser, sich mittels Manganoxyduls entfärben zu lassen, ist insofern bemerkenswerth, als es sich nicht gut durch eine der üblichen Auffassungsweisen über das Zustandekommen derartiger Entfärbungen erklären lässt. Am üblichsten ist die Annahme, die Entfärbung des Glases einer Ergänzung complementärer Farben, des Grün, wie es dem Ferrosilicat, und des Amethystes, wie es dem Manganosilicat eigen ist, zuzuschreiben. Aber die Auffassung, Manganoxydul färbe das Glas rosa oder amethystfarben, trifft nicht zu, sondern es färbt das Glas, in kleinen Mengen von 0,05 bis 0,3, bezogen auf Mn, demselben zugesetzt, schwach grünlich, und es hätte doch bei gesteigertem Manganzusatz schliesslich eine Rosafärbung auftreten müssen, nachdem die Grünfärbung durch Ferrosilicat compensirt war, was aber nicht eintrat. Jedenfalls ist die Annahme gerechtfertigt, dass nicht das das Glas farblos lassende oder doch nur schwach grün färbende Manganoxydul die Entfärbung des durch Ferrosilicat grün gefärbten Glases bewirkt, sondern es ist das in geringen Mengen das Glas rosa färbende kieselsaure Manganoxyd, welches diese Wirkung verursacht.

Glasblasemaschinen von Rott (D. R. P. Nr. 115 809), — L. Grote (D. R. P. Nr. 116 027), — A. J. Rudolph (D. R. P. Nr. 115 578), — Ch. Christiansson (D. R. P. Nr. 120 276 u. 120 902), — L. Grote (D. R. P. Nr. 116 927 u. 124 707).

Glasmacherpfeife. Dadurch, dass Feuchtigkeit aus dem Athem des Glasbläsers in den beim Blasen entstehenden Glashohlkörper gelangt, erscheint der letztere im Innern von einem bläulichen Hauch überlaufen und bedarf mühsamer Reinigung. Um diesen Beschlag zu verhindern, wird nach O. Hirsch (D. R. P. Nr. 118 248) im Kanal der Glasmacherpfeife ein Raum angeordnet, in welchem die Athemfeuchtigkeit entweder durch hygroskopisches oder faseriges Material, oder unter Weglassung desselben, nur durch den Richtungswechsel der Blasluft abgeschieden wird.

Herstellung von Glashohlkörpern nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 113 235, 115 606, 115 635, 116 026, 116 135, 118 246), — J. Colburn (D. R. P. Nr. 120 423).

Herstellung von Glühlampenbirnen nach R. Nordmann (D. R. P. Nr. 116 133).

Aufbringen von Glaspulvern auf leicht verbrennbare Unterlagen zur Herstellung verzierter Glastafeln. Nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 117 237 u. 222 726) erfolgt das Aufbringen des Verzierungsmittels auf den Stoff in der Weise, dass das

Verzierungsmittel seiner Farbe nach in Behälter eingefüllt wird, die in ihren Umrissen den einzelnen Tonflächen der Glastafelverzierung entsprechen. Die Behälter werden auf einer mit Rand versehenen Platte befestigt. Auf diese Behälter wird der Stoff mit der mit Klebmaterial bestrichenen Seite aufgelegt und mit einer Platte abgedeckt. Das Ganze wird dann umgekippt, so dass der Inhalt der Behälter, den Umrissen der letzteren entsprechend, in Flächen auf dem Stoff liegt, wobei so viel von dem Verzierungsmittel als erforderlich auf dem Stoff anklebt. Dann wird das Ganze wieder zurückgekippt, wobei alles nicht haften gebliebene Verzierungsmaterial in die betreffenden Behälter zurückfällt. Nach Entfernen der oberen Platte wird der nun mit Verzierungsmittel bedeckte Stoff abgehoben und getrocknet.

Zum Verzieren von Glastafeln soll nach Angabe desselben (D. R. P. Nr. 124 705) eine Walze die Glasmasse einebnen und im Rücklauf das Glaspulver anwalzen.

Schleifmaschinen von Hille & Müller (D. R. P. Nr. 121 478), — La Société anonyme des manufactures des glaces et produits chimiques de St. Gobain Chauny et Cirey (D. R. P. Nr. 122 508).

Walzen von Glastafeln. Nach L. Appert (D. R. P. Nr. 122 812) wird das Walzen in der Weise ausgeführt, dass sowohl die das Auswalzen der Glasmasse bewirkenden Walzen, als auch die Flächen, die zum Ausgiessen der Glasmasse und zum Aufnehmen der gewalzten Glasmasse dienen, eine quer zur Walzrichtung schwingende Bewegung haben, so dass gewissermaassen ein fortwährendes Poliren der Glasflächen stattfindet, und ein Abdrücken von Unebenheiten der Walzflächen in die Glasflächen ausgeschlossen ist.

Herstellung von Glasplatten mit Metalleinlagen. Nach E. Jähde & A. Hübner (D. R. P. Nr. 123 131) wird das Gitter aus gedrillten flachen Metallstäben hergestellt, die, um sich mit dem Glase innig verbinden zu können, verzinnt werden. In einer Form wird das Glas und das Gitter zusammengepresst, und so eine Glasplatte hergestellt, die das Drahtglas ersetzt.

Herstellung von mosaikähnlichen Glastäfelungen. Nach G. Dressler (D. R. P. Nr. 119 787) sind die Glassteine, welche die Täfelung zusammensetzen, an ihrer Rückseite mit einem Metalleinsatze versehen und mit diesem an die Stäbchen eines Metallnetzes angelöthet.

Herstellung von Ziertafeln aus Glas mit zellenschmelzartig eingelagerten Metallstegen. Nach Th. Pfister (D. R. P. Nr. 124 708) werden auf einer vorläufigen Unterlage, z. B. von Thon, hochkant stehende Metallstege den Umrissen einer Zeichnung entsprechend befestigt und die gebildeten Zellen mit Glaspulver so weit angefüllt, dass die Stege noch überstehen, worauf das Ganze mit einer Schicht von Gyps oder einem ähnlichen Bindemittel überdeckt, nach dessen Erhärten umgekehrt, nach Entfernung der vorläufigen Unterlage

bis zum Erweichen des Glases auf der Gypsgrundlage erhitzt und durch Abschleifen in eine auf beiden Seiten ebene Glastafel verwandelt wird.

Thonumhüllte Glaskörper und Verfahren zu deren Herstellung. Versucht man einen Glaskörper in plastischem Zustande (etwa durch Blasen) in einen Thonmantel einzuformen, so wird nach K. Michaëlis (D. R. P. Nr. 118 708) der Thonmantel, wenn kalt, meist springen, wenn erhitzt, anbacken. Letzteres wird immer eintreten, wenn zwecks Formung wiederholtes Anwärmen des Glaskörpers nöthig ist. Der angeschmolzene Glaskörper springt nach dem Erkalten. Deshalb wärmt man bei einfachen Gestalten den Thonmantel nur mässig (400 bis 600°) an und verhindert bei complicirten, wiederholt anzuwärmenden, das Anschmelzen durch Einbringen nicht anschmelzender Zwischenschichten (Asbest, Graphit, Gyps, verkohlende Substanz). Der Glaskörper muss immer so geformt sein, dass er schon durch seine Gestalt in dem Thonmantel, der beliebig durchbrochen sein kann, festgehalten wird.

Gläser und Emaillen durch Zusatz von Titansäure weiss zu trüben. Wuppermann & Cp. (D. R. P. Nr. 118 708) haben ermittelt, dass künstlich hergestellte reine Titansäure (wenn geglüht) unlöslich in den Gläsern wird, und dass damit eine gute weisse Trübung zu erhalten ist, wenn man sie nicht mit den Emailsätzen verschmilzt, sondern so wie bisher das Zinnoxyd in den fertig geschmolzenen, farblosen oder farbigen Gläsern oder Emaillen vertheilt und im Uebrigen verfährt wie sonst.

Herstellung goldhaltiger Lüsterfarben für Glas u. dgl. Nach L. Ziegenbruch (D. R. P. Nr. 116 855) werden zur Herstellung von purpur-, hoch- und rosenrothen Lüsterfarben zum Einbrennen auf Glas u. dgl. organische Borsäureverbindungen oder deren Lösungen in Alkoholen, ätherischen Oelen, Resinatlösungen mit Goldlösungen, wie sie zur Darstellung von Glanzgold dienen, gemischt. Auf 2 Th. Feingold kommen bis 4 Th. Borsäure.

Erzeugung von matten oder matten und glänzenden Irisirungen auf Glasgegenständen. Nach M. v. Spaun (D. R. P. Nr. 122 897) werden die zu verzierenden Glasgegenstände in der üblichen Weise Dämpfen von Zinn-, Strontium-, Barytsalzen u. s. w. ausgesetzt, nachdem diejenigen Stellen, welche die matte Irisirung zeigen sollen, zunächst bei starkem Feuer mit einem Glasfluss eingebrannt worden sind, der mit Metallen, z. B. Kupfer, Gold oder mit Metalloxyden gefärbt ist. Die nicht überzogenen Stellen zeigen die bekannte glänzende Irisirung.

Herstellung von Kupferspiegeln auf Glas. Setzt man nach Heiskopf & Cp. (D. R. P. Nr. 124 710) einer alkalischen Kupferlösung Zinkchlorid und ein Reductionsmittel zu, z. B. eine Lösung von Rohrzucker, Glycerin und Formaldehyd in Wasser, so schlägt sich auf einer mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Glasoberfläche ein

Kupferspiegel nieder. Zusatz von Gold- oder Platinlösung zum Bade erhöht die Sicherheit der Spiegelbildung.

Herstellung von Gegenständen aus entglastem Glase. Nach L. A. Garchey (D. R. P. Nr. 122 662) wird das zerkleinerte Glas in eine Metallform mit entfernbarem Boden derart eingefüllt, dass es längs der Formseiten von einer Schicht Formsand umgeben ist. Darauf wird es mit der Metallform auf eine dem Ofen entnommene feuerfeste Unterlage gesetzt. Nach Wegziehen des Metallbodens und Abheben der Metallform wird das Glas von der feuerfesten Unterlage und dem Sandrahmen begrenzt und im Ofen bis zur Entglasung erhitzt.

Photographische Herstellung von Glasätzungen. Ueberzieht man Glasflächen mit lichtempfindlichem Asphalt oder Chromatgelatine, belichtet unter einem Negativ, entwickelt die Copie durch Auswaschen der unbelichtet gebliebenen Theile und ätzt ein, so erhält man nach E. Vogl (D. R. P. Nr. 116 856) eine Reliefätzung mit vertieften Lichtern. Dies Verfahren wird zur Erreichung grösserer Modulation in der Tiefätzung nach der vorliegenden Erfindung dahin abgeändert, dass man zuerst nur die höchsten Lichter entwickelt und einätzt, dann die mittleren Töne und abermals einätzt, wobei die höchsten Lichter sich tiefer ätzen und so stufenweise mit der abwechselnden Weiterentwickelung und Aetzung bis zur Vollendung des Bildes fortfährt.

Herstellung von aufgereihten Perlen aus Glasröhren. Nach E. Heusch (D. R. P. Nr. 124 703) kommt das Aufreihen der einzelnen Perlen nach dem Zerschneiden der Röhren in Wegfall, indem vor dem Zerschneiden der Röhren durch die letzteren Fäden gezogen werden und das Abschneiden der Perlen auf den Fäden derart geschieht, dass die Fäden unverletzt bleiben.

Herstellung künstlicher Perlen, Cabochons (Halbperlen) und künstlicher Steine. Nach Ch. Paisseau (D. R. P. Nr. 115 810) wird eine Glasplatte auf einer oder beiden Seiten mit einem Metallblatt versehen, sodann auf einer bez. beiden Seiten mit einer dünnen Glasschicht überzogen und das Ganze in der Wärme durch Pressen mit einander vereinigt, worauf aus der Platte nach nochmaligem Anwärmen in bekannter Weise ganze oder halbe Perlen oder Steine gepresst werden.

Herstellung von Glasgefässen oder Röhren mit einem Metallblechmantel. Nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 123 089) wird ein Metallblechmantel, der aus einem oder mehreren Stücken bestehen kann, in eine dem herzustellenden Körper entsprechende Hohlform gelegt, so dass beim Einblasen der Glasmasse in den Metallmantel die Hohlform das Ausbiegen des dünnen Metallmantels verhindert.

Metallsprossen für Verglasungen, vorzugsweise Kunstverglasungen von Ch. Stahl (D. R. P. Nr. 118 357), bestehen aus Metallstegen, deren Ränder gekerbt oder gezackt sind. Dieselben werden so zwischen die zu vereinigenden Glasstücke gelegt, dass die Mittelbahnen hochkant zwischen den an einander stossenden Glasrändern stehen.

Darauf werden die Lappen abwechselnd auf beide Oberflächen der an der Sprosse zusammenstossenden Glasstücke niedergebogen. Die Lücken werden mit Kreide und Leinöl ausgefüllt, und längs der Zacken wird, wenn nöthig, eine undurchsichtige Conturlinie gemalt.

Herstellung von Bleiverglasungen. Um nach S. M. Seilheimer (D. R. P. Nr. 124 709) die Stege einer Bleiverglasung auf galvanischem Wege mit einem härteren Metall, z. B. Kupfer, zu überziehen, werden die Bleistreifen der fertigen Verglasung zunächst auf feuerflüssigem oder elektrolytischem Wege mit einer Schicht von Zinn überzogen und dann der galvanische Niederschlag bewirkt.

Zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen werden nach J. v. d. Forst (D. R. P. Nr. 122 661) sämmtliche Bleisprossen mit übergreifenden Metallwulsten von lebhafter Farbe überdeckt, um der Verglasung grössere Haltbarkeit und schönes Aussehen zu geben. Die Metallwulste werden erst nach Fertigstellung der Rohverglasung auf die Bleistege aufgelöthet.

Schutzbekleidung für zerbrechliche Gefässe, insbesondere Glasgefässe. Statt Korkmehles, wie meist für Korkbekleidungen üblich, wird nach Gebr. Stövesandt (D. R. P. Nr. 119 786) die Bekleidnng aus mittels Wasserglas gebundenem Korkklein (Brocken) hergestellt und so derselben erhöhte Elasticität gegeben. Um gegen die Bekleidung geführte Stösse auf eine grössere Fläche zu vertheilen, wird über das Korkklein noch eine starr werdende Schicht von Asbest und Wasserglas aufgebracht.

Krystalle in sehr langsam erkaltetem Flaschenglas bestanden nach F. Hundeshagen (Z. angew. 1901, 686) aus Wollastonit.

Zersetzung verschiedener Gläser. E. Zschimmer (Chemzg. 1901, 730) unterscheidet dem Grade nach folgende Abstufungen in der Zersetzlichkeit: I. Gläser mit unveränderter Oberfläche. II. Gläser, welche Staubzersetzung zeigen. III. Gläser, welche sich homogen zersetzen. Die Grade II und III gestatten noch weitere Abstufungen nach der Stärke der Zersetzlichkeit. Entsprechend der verschiedenen Zusammensetzung wird man sich auch die Zersetzungserscheinungen in verschiedener Weise erklären: Die homogene Zersetzung beruht auf der Abscheidung gewisser (meist hygroskopischer) Basen oder Säuren an der Oberfläche des Glases. Diese Absonderung von Na_2O, K_2O, PbO, B_2O_3, P_2O_5 erfolgt ganz allmählich, an jedem Punkte der Fläche, d. h. „homogen", und nimmt an Stärke zu proportional der Zeit, während welcher die geschliffene Fläche in Berührung mit Luft bleibt. Sobald sich eine hinreichende Menge hygroskopischer Bestandtheile abgeschieden hat, treten die dem Auge sichtbaren Veränderungen der Oberfläche ein. Bei Gläsern, welche K_2O abscheiden, bildet sich unter Aufnahme von Kohlensäure K_2CO_3, welches an der Luft zerfliesst und die Oberfläche mit einem Ueberzug mehr oder weniger grosser Tröpfchen bedeckt. Durch Aufdrücken eines Streifens feuchten Lackmuspapieres

überzeugt man sich leicht von der stark alkalischen Beschaffenheit der Tröpfchen. Sondert sich dagegen vorwiegend Na_2O aus dem Glase ab, so krystallisirt das nur wenig hygroskopische Natriumcarbonat, und die Oberfläche erscheint von den Krystallaggregaten wie mit Eisblumen überzogen. Ausgeschiedene Phosphorsäure wird ähnlich wie Kali einen Tröpfchenbeschlag und die Krystallisation hygroskopischer Phosphate der Alkalien u. dgl. bedingen. Freie Borsäure bildet zwar wasserhaltiges, aber nicht zerfliessliches Borsäurehydrat bez. borsaure Salze. Diesen der Beobachtung unmittelbar zugänglichen homogenen Veränderungen der Glasoberfläche schliesst sich eine Art der Wasseraufnahme („Hydratisirung“) an, die man als eine gleichmässige Quellung der Oberflächenschicht unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit ansehen kann. Diese Erscheinung ist analog der Quellung von stark alkalihaltigem Kali- oder Natronsilicat beim Eintauchen in Wasser. Scheinbar unverändert, hat sich die Oberflächenschicht „hydratisirt“ und bekommt bei eintretender starker Erwärmung, unter Abgabe der aufgenommenen Feuchtigkeit, Risse. — Von den Glastypen, welche keine homogene Zersetzung zeigen, d. h. bei denen keine bemerkbare gleichmässige Ausscheidung von Basen oder Säuren an der Oberfläche stattfindet, stehen nun gewissermaassen auf einer Zwischenstufe der Zersetzlichkeit diejenigen Gläser, deren Zusammensetzung zur Staubzersetzung neigt. Auf derartigen Gläsern beobachtet man vereinzelt auftretende Flecke. Diese Flecke beruhen auf einer Zersetzung der Glasoberfläche durch aufgefallene Staubkörperchen. Man bemerkt unter dem Mikroskope (Vergrösserung 80- bis 100fach) um den winzigen Körper herum einen Zersetzungshof, der je nach der Zusammensetzung des Glases von verschiedener Beschaffenheit ist. Bei gewissen Glastypen sammelt sich um den Staubkörper ein Kreis feiner Tröpfchen. Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, dass das Glas ein wenig hygroskopische Bestandtheile zwar gleichmässig absondert, aber so schwach, dass sich die Absonderung erst in der zeitweise feuchteren Umgebung des Staubtheilchens an der Bildung des feinen Tröpfchenbeschlages verräth. Die hygroskopische Ausscheidung gibt zur Bildung eines feuchten, alkalischen Beschlages um den Staubkörper herum Veranlassung. Weiterhin erfolgt dann der Angriff dieser Flüssigkeitsmenge auf das Glas, und es krystallisiren Silicate der alkalischen Erden, des Zinkoxyds u. s. w. aus, wie dies ja bei Einwirkung verdünnter Alkalilaugen auf Kalksilicatgläser bekannt ist. Besonders auffallend ist das Anschiessen langer dünner Krystallnädelchen und sternförmiger Krystallbüschel an Staubtheilchen. Auch diese, bei gewissen Glastypen regelmässig auftretende Erscheinung erklärt sich aus der hygroskopischen Natur der Glasoberfläche, die durch das Staubtheilchen gewissermaassen zur Tröpfchenbildung und Krystallisation der Zersetzungsproducte gereizt wird. Eine bekannte Erscheinung ist die Bildung der Bleiflecke bei Flintgläsern. Auch diese zeigten sich als eine Folge der Einwirkung von Staub auf die Glasoberfläche. Ein Bleifleck (kenntlich als leichter brauner Fleck oder schwarzblauer, etwas schillernder Fleck) hat, unter

dem Mikroskope betrachtet, einen „erregenden“ Staubkörper im Centrum. Der Zersetzungshof wird von einer schuppigen, blätterigen, schwarzen oder braunen Masse gebildet. Der Staubkörper mag nun zunächst nur eine Anhäufung von Feuchtigkeit und die Bildung einer Spur ätzender Lauge veranlassen. Dadurch wird eine Zersetzung des Glases eingeleitet, bei welcher das Bleioxyd frei wird und durch organische Substanz zu Blei reducirt, vielleicht auch durch Schwefelwasserstoff aus der Luft in Bleisulfid übergeführt wird, welches den Ueberzug von schwarzen Schüppchen bildet. Bei Bleigläsern, welche alkalifrei oder sehr alkaliarm sind, scheint nur eine directe Reductionswirkung des organischen Staubes stattzufinden, die, ähnlich wie bei Berührung von Bleigläsern mit reducirenden Flammengasen, den Bleispiegel auf der Glasoberfläche erzeugt. Man kann einen den Bleiflecken gleichenden Ueberzug auf stark bleihaltigen Gläsern hervorbringen durch Eintauchen des Glases in eine concentrirte Lösung von Traubenzucker. Schon nach einigen Tagen zeigen sich die nach dem Abwaschen und leichten Abwischen bleibenden braunen und blau schillernden Flecke, während dasselbe Glas in destillirtem Wasser keine Veränderung zeigt. — Gewisse Glasarten haben die Eigenschaft, durch Wasseraufnahme an der Oberfläche gleichmässig zu quellen. Sofern diese Quellung nun nicht über ein bestimmtes Maass hinausgeht, kann die Oberfläche ganz unverändert erscheinen. Erhitzt man dagegen das hydratisirte Glasstück, so entweicht das aufgenommene Wasser, und die ganze Oberfläche wird zerstört. Bei einem Boratglase, das nach mehrjährigem Liegen ganz unverändert schien, war nach Erhitzen auf 170° die Oberfläche von einem dichten Netzwerk von Rissen durchsetzt und aufgeblättert, so dass sich die Newton'schen Farbenringe zeigten. Hygroskopische Gläser zeigten nach dem Erhitzen auf 170° keine Risse. Die Tröpfchen trockneten ein zu unregelmässigen, theilweise irisirenden Flecken, während die dazwischen liegenden unveränderten Stellen der Oberfläche auch nach dem Erhitzen unverändert blieben. An der Luft wurde schon nach einigen Minuten wieder so viel Feuchtigkeit angezogen, wie vor dem Erhitzen in den Tröpfchen enthalten war. — Die Zersetzungserscheinungen stehen in gewisser Beziehung zur Zusammensetzung des Glases einerseits und andererseits zum Mischungsverhältniss der Bestandtheile. Bei rein silicatischen, bleifreien Gläsern hängt die Zersetzlichkeit im Wesentlichen vom Alkaligehalte ab. Sobald ein bestimmter Procentgehalt an Alkali vorhanden ist, scheidet sich Alkali an der Oberfläche ab, und die Abscheidung nimmt mit steigendem Alkaligehalte zu. Diese Abscheidung macht sich bereits bei etwa 10 Proc. $K_2O + Na_2O$ bemerklich an der unter dem Mikroskope zu beobachtenden Staubzersetzung. Diese ganz schwach hygroskopische Beschaffenheit der Oberfläche führt über 10 Proc. bald zur Bildung mikroskopisch feiner Tröpfchen, dem Beginn der sichtbaren Homogenzersetzung. Bei 20 Proc. Alkali bemerkt man den Beschlag der Glasoberfläche mit blossem Auge, und von da ab treten die gröberen Erscheinungen der Tröpfchenbildung und Krystallisation von Carbonaten

auf. Dass Kalk und Zinkoxyd einen merklichen Einfluss auf die Zersetzlichkeit ausübten, war nicht mit Bestimmtheit festzustellen, es scheint im Gegentheil die Zersetzlichkeit einfach von der Höhe des Alkaligehaltes abzuhängen. Hohe Barytgehalte bedingen Staubzersetzung. Baryt als starke Base scheint sich ähnlich den Alkalien aus dem Glase leicht abzuscheiden, woraus sich die Krystallisationsflecke der hochprocentigen Barytgläser um Staubkörperchen erklären. — In silicatischen Bleigläsern ist es einmal die Abscheidung von Alkali und dann die Abscheidung bez. Reduction des Bleioxydes, welche die Erscheinungen veränderter Glasoberflächen erklären. Das Zunehmen der Zersetzlichkeit mit dem Alkaligehalte ist bei Bleigläsern je nach dem Bleigehalte verschieden. Steigt der Bleigehalt nämlich auf ein bestimmtes Maass, so erfolgt die Abscheidung des Alkalis in stärkerem Maasse. Bleigläser mit über 30 Proc. PbO zeigen bei 10 Proc. Alkaligehalt bereits die sichtbar stärkeren Grade hygroskopischer Zersetzung. Der Bleigehalt selbst bedingt in Silicatgläsern die in den „Bleiflecken“ bekannte Staubzersetzung. Bei Gläsern mit 20 Proc. PbO waren schon Spuren solcher Zersetzung zu beobachten, darüber hinaus erfolgt die Abscheidung mit wachsendem Bleigehalte an Stärke zunehmend. Auch völlig alkalifreie Gläser zeigen Bleiflecke. Kalk und Zinkoxyd scheinen die Zersetzlichkeit der Bleigläser kaum zu vermindern, sie ist im Wesentlichen durch den Gehalt an Alkali und Bleioxyd gegeben. — Die geschmolzene reine Borsäure, ebenso wie die meisten borsauren Salze nehmen an der Luft beträchtliche Mengen Wasser auf, bleiben aber trocken. Diesem Verhalten entsprechen auch die stark borsäurehaltigen Glasarten: sie quellen trocken, d. h. ohne zerfliessliche hygroskopische Ausscheidungen zu bilden. Man bemerkt daher bei bleifreien Boraten nach jahrelangem Liegen an der Luft so lange keine Veränderung der Oberfläche, bis dieselbe durch das Uebermaass der aufgenommenen Feuchtigkeit oder durch Erhitzen rissig wird. Die Bildung von Rissen nach dem Erhitzen war bei Gläsern mit 60 Proc. B_2O_3 so stark, dass die ganze Oberfläche so zu sagen lossplitterte. Bei 50 Proc. B_2O_3-Gehalt war die zerstörende Wirkung einer Temperaturdifferenz von 150° schon so weit gemässigt, dass man erst unter dem Mikroskope die eingetretene Veränderung, bestehend in vielen feinen Rissen, bemerken konnte. Ein Borosilicatglas mit 22 Proc. zeigte nach wie vor dem Erhitzen keine erkennbare Veränderung der Oberfläche. Man darf wohl annehmen, dass der Maximalborsäuregehalt eines in der Oberfläche noch unzerstörbaren bleifreien Boratglases etwa zwischen 30 und 40 Proc. B_2O_3 liegt. — Sobald nämlich ein Gehalt von 20 Proc. PbO überschritten wird, beginnt das Glas schon PbO abzuscheiden, jedoch in der ganzen Fläche gleichmässig. Bleiborate zeigen also eine homogene Bleiabscheidung. Dieselbe äussert sich in dem „Irisiren“ der Oberfläche, d. h. das von der Fläche reflectirte weisse Licht erscheint bald roth, bald grün u. dgl., je nachdem man das Glasstück gegen das einfallende Licht dreht. Beim Erhitzen wird das Irisiren intensiver, aber das Häutchen blättert sich nicht ab, auch durch Poliren der Fläche verschwindet das

Irisiren nicht, im Gegentheil, das Farbenspiel wird schöner, klarer. Folglich muss eine in die Tiefe gehende Veränderung vorliegen, die mit dem Bleigehalte in Zusammenhang steht. Anscheinend ist das Irisiren der Bleiborate eine Reflectionserscheinung an äusserst feinen, im Glase bez. einer bestimmten Schicht unter der Oberfläche abgeschiedenen Bleiflitterchen. Hierbei wird angenommen, dass in dem Borat das Bleioxyd sich aus der Verbindung ausscheidet, ebenso wie Alkalien u. s. w. aus Silicaten, die einen gewissen Procentgehalt davon enthalten. Diese Abscheidung nimmt im Verlaufe der Einwirkungsdauer des Lichtes zu, wie die Silberabscheidung in photographischen Platten, und wird durch Erhitzen befördert, daher die starke Zunahme des Irisirens nach dem Erhitzen. — Die Borosilicatgläser gehören zu den haltbarsten optischen Gläsern. Die Eigenschaften der rein silicatischen und der boratischen Gläser sind in gewissem Sinne entgegengesetzte. Das Alkalisilicat zieht Feuchtigkeit an und zerfliesst, das Borat saugt Feuchtigkeit auf und bleibt trocken. Dies macht es verständlich, dass bei gleichem Alkaligehalte im Borosilicate die hygroskopische Beschaffenheit der Oberfläche verschwindet, während sie im reinen Silicat deutlich sichtbar ist an der Tröpfchenbildung. Es lässt sich jedoch auch annehmen, dass in Borosilicaten mit mässigen B_2O_3-Gehalten eine festere Bindung von Alkali sowohl, als von B_2O_3 besteht, so dass die bei reinen Silicaten bez. reinen Boraten stattfindende Abscheidung der hygroskopischen Bestandtheile überhaupt nicht erfolgt. — Die Phosphatgläser zeigten sich sämmtlich hygroskopisch. Die Erscheinungen, welche man beobachtet, gleichen denen der hygroskopischen Alkalisilicate, jedoch ist die Abscheidung der Phosphorsäure, bez. phosphorsauren Salze an den eigenthümlichen Krystallisationen auf der Oberfläche unverkennbar, so dass man dem Phosphatglase unter dem Mikroskope sofort ansieht, welchem Typus es der qualitativen Zusammensetzung nach angehört.

Plasticität und Adhäsivität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur untersuchte J. Piccard (Ber. deutsch. 1901, 3635). Macht man mit einem guten Diamanten einen richtigen, d. h. leichten, kaum sichtbaren Strich in einer Glasscheibe, so erkennt man unter dem Mikroskop, dass derselbe aus zwei ganz verschiedenen Theilen besteht. Oberflächlich entsteht, theils durch Absplitterung, theils durch plastische Verschiebung der Glasmasse nach beiden Seiten, eine Rinne, welche bei einem sauberen Schnitt auf eine Breite von 0,02 mm nur 0,01 mm Tiefe misst; beim Brechen spielt sie nur eine untergeordnete Rolle. Vom unteren Theil dieser oberflächlichen Rinne zieht sich bis in eine Tiefe von 0,05 bis 0,1 mm ein capillarfeiner Sprung senkrecht in den Glaskörper hinein. Diesem Capillarsprung ohne messbare Breite kommt die Hauptbedeutung zu: an und für sich würde er zwar bei seiner ursprünglichen Tiefe, welche nur $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ der Platte ausmacht, letztere nur entsprechend wenig schwächen; aber durch Klopfen und unter dem aufsperrenden Druck der Glaserhand öffnet er sich weiter und pflanzt sich durch die ganze Plattendicke fort, bis schliesslich Bruch durch Auf-

klaffen erfolgt. In der Tiefe dieses Capillarsprunges, da wo der Brechprocess vor sich geht, werden wir auch den Vernarbungsprocess beginnen sehen. — Während der Schneidediamant beim Gleiten auf einer seiner natürlichen krummen Krystallkanten (ohne oberflächlich zu ritzen, wie der aus einem Splitter bestehende Schreibdiamant) seine Wirkung nach der Tiefe übt, so geht, bei ungeschickter Führung, namentlich bei zu starkem Druck, die Wirkung im Verkratzen einer breiten Fläche zwecklos verloren; der Strich erscheint verkritzelt, mit allerlei unregelmässigen Längs- und Quer-Sprüngen durchsetzt; die Platte bricht alsdann unrichtig, indem der Bruch irgend einer der vielen schrägen Spalten folgt [1]. — Aus den mitgetheilten Versuchen folgt, dass die durch einen Diamantschnitt getrennten Glastheile sich bis zu einem gewissen Grad wieder vereinigen können, bez. dass die durch Druck oder Wärme erzeugten Spannungen und Verschiebungen sich in kurzer Zeit theilweise ausgleichen, was jedenfalls eine Beweglichkeit der Molecüle voraussetzt. Hiermit ist die Adhäsivität oder mindestens die Plasticität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur bewiesen. Durch vorsichtige Schleifung einer gestrichenen Glasplatte (man bediene sich dazu einer aus Gyps gegossenen Verstärkung), bis jede sichtbare Spur des Schnittes verschwunden ist, wozu die Wegschleifung von 0,12 bis 0,15 mm meistens reichlich genügt, erlangt die Platte genau dieselbe Festigkeit wieder, wie eine ungeschnittene, auf dieselbe Dicke abgeschliffene Platte desselben Glases, nämlich auch nahezu dieselbe Festigkeit wie eine frische gesunde Platte derselben Dicke.

Die Beurtheilung von Email und die Schmelzbarkeit der Silicate wollen E. Kochs und F. Seyfert (Z. angew. 1901, 721) auf Grund von Schmelzbarkeitscoëfficienten berechnen. (?)

1) Der Druck, unter welchem ein Diamant am besten arbeitet, d. h. einen möglichst schmalen Zertrümmerungsstrich, dagegen einen möglichst tiefen, geraden, senkrechten und einfachen Spalt erzeugt, hängt von dessen Korn, Haltung und von der Natur des Glases ab; er schwankt zwischen 0,5 bis 1,5 k. Die Fläche, auf welcher das beste Instrument bei einer Belastung von 950 g, während des Streichens ruht, beträgt 0,018 × 0,036 = 0,00065 qmm. Das macht 150000 k auf 1 qc. Bei diesem ungeheuren Druck von 150000 Atm. muss während des Streichens eine hohe Temperatur entstehen. In der That bemerkt man bei absoluter Dunkelheit ein Leuchten. Es darf daher die Frage aufgeworfen werden, ob der Diamant neben seiner mechanischen Wirkung nicht auch eine calorische ausübt in der Art der bekannten Sprengkohle (sog. Feuerdiamant).

Thonwaaren.

Herstellung von Dachziegeln nach R. Loss (D. R. P. Nr. 123 020 u. 123 021) und H. Strube (D. R. P. Nr. 123 517).

Trockeneinrichtung für Ziegel von E. Nikolaus (D. R. P. Nr. 123 263), Möller & Pfeifer (D. R. P. Nr. 117 425). — Offener Ziegelbrennofen von Lotze & Finke (D. R. P. Nr. 121 059).

Ringofen mit drehbarer Sohle von W. Wade (D. R. P. Nr. 123 655).

Ringofen mit concentrisch angeordneten Brennkanälen. Nach E. Würz (D. R. P. Nr. 120 025) sind zwischen den concentrisch angeordneten Brennkanälen die Schmauchkanäle parallel laufend mit denselben unterhalb der Kammersohle angebracht.

Ringofen mit eingebautem oder ausserhalb des Ringofens gelegenem Trockenkanal. Nach O. Rost (D. R. P. Nr. 117 752) steht der Trockenkanal mit dem Rauchsammler des Ringofens und mit dem Schornstein in Verbindung, zum Zweck die Wärme der abziehenden Rauchgase aufzunehmen.

Verfahren zur Ableitung heisser Luft aus Ring- und Kammeröfen der Fabrik feuerfester und säurefester Producte (D. R. P. Nr. 117 754). In die Kanäle *b* (Fig. 141) wird die heisse Luft aus den gargebrannten Kammern, in die Kanäle *c* die weniger heisse Luft aus den bereits mehr abgekühlten Kammern geleitet, zu dem Zwecke, die heisse und die weniger heisse Luft gesondert verwenden zu können.

Fig. 141.

Die Verbindung zeitweilig betriebener Brennöfen mit einem stetig betriebenen Ringofen beschreibt H. Meinecke (D. R. P. Nr. 119 767).

Rauchsammler an Brennöfen. Nach J. Bührer (D. R. P. Nr. 120 595) wird die mittels der T-förmigen Kanäle *b* (Fig. 142 u.

Fig. 142. Fig. 143.



143) den Brennkammern *a* entnommene heisse Abluft in den von den Rauchgasen umspülten Röhren *e* noch weiter erhitzt. Der in einem der verbreiterten Kanäle *b* eingebaute Rauchkanal *c* steht mit der Feuerstelle in Verbindung. Einsteckröhren *d* können auch Aussenluft unmittelbar dem Rohrsystem *e* zuführen.

Derselbe (D. R. P. Nr. 113 000) beschreibt einen Zickzack-Ziegelofen, dessen Kammern durch T-förmige Wände und eingelegte Zungen gebildet werden.

Rundofen. Nach O. Wundrack (D. R. P. Nr. 123 148) soll eine gleichmässige Erhitzung des Brenngutes bei einem möglichst geringen Verbrauch von Brennstoff dadurch möglich gemacht werden, dass einerseits die Heizgase des vorhergehenden Ofens dem nächstfolgenden von der Sohlenmitte aus nach verschiedenen Richtungen radial gleichmässig zugeführt werden, während andererseits durch die hierdurch bedingte geneigte Lage der Kanäle der natürliche Zug nach oben im Ofen befördert wird; ausserdem soll durch die concentrische Anordnung der Abzugsöffnungen auch die gleichmässige Vertheilung der Feuergase befördert werden.

Ziegelbrennofen. Nach F. D. T. Lehmann (D. R. P. Nr. 117 398) ist die Mittelwand im Ofen feststehend, die Aussenwandung und Ofendecke abnehmbar angeordnet. Hierdurch ist eine beliebige Wahl der Kammergrösse ermöglicht.

Blaudämpfofen. Nach E. Pohl (D. R. P. Nr. 117 753) wird eine schnelle Abkühlung des Ofens unter Luftabschluss dadurch erzielt, dass die heissen Ofengase im Kreislauf durch die als Kühler wirkenden Leitungen geführt werden.

Vorrichtung zur Rauchverbrennung, insbesondere für Porzellanöfen. Nach E. Gössinger (D. R. P. Nr. 120 347) sind innerhalb der aufsteigenden, die Rauch- und Feuergase abführenden Kanäle *a* (Fig. 144) mehrere aus feuerfestem Stoff gefertigte, querliegende durchlochte Rohre *b* angeordnet, die in einen Nebenschacht *d* der Kanäle *a* münden und durch eine Nebenfeuerung *c* geheizt werden. Die heissen

aus den Rohren *b* strömenden Gase verzehren alle verbrennbaren Bestandtheile des Rauches.

Muffelofen zum Brennen von Ofenkacheln u. dgl. Damit sämmtliche Feuergase mit möglichst gleichmässiger Temperatur in die Muffel treten, ist nach M. Klebs (D. R. P. Nr. 120 229) der Weg, welchen die Feuergase vom Roste *c* (Fig. 145 u. 146) bis in das Innere der Muffel zurücklegen, in mehrere Kanäle *d* zerlegt. Die Länge der

Fig. 144. Fig. 145. Fig. 146.

Kanäle vom Roste bis zu ihrer Ausmündung in die Muffel ist bei den von der Mitte des Rostes ausgehenden am grössten, bei den an den beiden seitlichen Enden des Rostes liegenden am kleinsten.

Ringförmiger Muffelofen mit directer Unterfeuerung von Regout (D. R. P. Nr. 115 192).

Die Diesener Oefen bespricht E. Cramer (Thonzg. 1901, 1788).

Braunkohlengasfeuerung[1]) empfiehlt Baier (Thonzg. 1901, 2126) für Ziegelbrennöfen. Die Leistung des Gasringofens ist bei Erzielung gleich guter Producte der des letzteren weit überlegen. Das Feuer ist hier in 24 Stunden leicht um 10 bis 15 m vorwärts zu bringen, während bei dem Ringofen mit Heizwänden Leistungen von 7 bis 8 m Feuerfortschritt zu den Ausnahmen gehören dürften. Sieht man beim Gasringofen von der Anlage der Generatoren und der Gaskanäle ab, die ja nur eine einmalige Ausgabe verursachen, so fällt ein Vergleich der Anschaffungs- und Unterhaltungskosten der Gaspfeifen und der Heizwände zu seinen Gunsten aus. In einer Ringofenkammer von 4 m Länge und 3 m Breite muss man 10 Gaspfeifen aufstellen, die ein Gewicht von 600 bis 800 k haben. Die gleich grosse Ringofenkammer verlangt mindestens 2 Heizwände, für die das Gewicht der Scharmottesteine etwa 6500 bis 7000 k beträgt. Zu berücksichtigen ist noch, dass bei Anwendung von Heizwänden die aufmerksamste Bedienung beim Feuern erforderlich ist, und dass man auch in der Wahl der Kohlen beschränkt ist. Auf den Ankauf von nicht backender und wenig schlackender Kohle, die auch noch eine lange Flamme geben muss, ist besonders zu achten. — Die Herstellungs- und Unterhaltungskosten der Gasbrenner werden

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 (Braunschweig 1901), S. 310.

erheblich herabgesetzt, wenn man an Stelle der langen Gaspfeifen kurze Brenner, die genügende Standfestigkeit haben und eine gleichmässige Vertheilung des Gases im Brennraum ermöglichen, anwendet. — Bei dem Brenner von Baier (Fig. 147) sind kurze stehende Rohre durch hohle Formstücke wagrecht mit einander verbunden, so dass das Gas nicht nur wagrecht zwischen den stehenden Rohren, sondern auch senkrecht durch die Decke des Brenners austreten kann. Die Verbindungsstücke geben dem Brenner bei zweckentsprechendem Querschnitt der stehenden Rohre grosse Standsicherheit im Betriebe und machen ihn auch gegen mechanische Angriffe, wie etwa umfallende Brenngutstapel u. dgl. ausserordentlich widerstandsfähig.

Fig. 147.

Kanalofen zum Brennen von Thonwaaren. Nach La Société anonyme des Faienceries de Creil et Monterau und E. G. Faugeron (D. R. P. Nr. 119516) wird durch den auf beiden Seiten des Ofens angeordneten Kanal, in welchem ein Dampfstrahlgebläse Zug erzeugt, der unmittelbare Uebertritt der Luft aus dem Abkühlraum in den Brennraum des Ofens vermindert. Gleichzeitig wird die Menge der die Feuerungen durchströmenden Luft vergrössert.

Vorrichtung zur Einführung von Brennstoff von der Decke von über den Oefen gelegenen Trockenkammern aus nach A. Schumann (D. R. P. Nr. 119724).

Ringofen mit Schmauchausnutzung. Nach A. Steinmetz (D. R. P. Nr. 118471) ist im Rauchkanal eine Rohrleitung angeordnet. Diese Leitung ist mit allen Kammern absperrbar durch Kanäle verbunden und dient dazu, den in den Kammern erzeugten Schmauch beliebig in eine andere unter grosser Hitze stehende Kammer zu leiten, um die fertig gebrannten Steine zu kühlen und dann belebend auf das Feuer der folgenden Kammer zu wirken.

Feuerung an Kammeröfen. Nach E. Mühlenbein (D. R. P. Nr. 118472) sind die Feuerroste mit je einem sich über die ganze Kammertiefe erstreckenden viertelkreisförmigen Gewölbe, einer sog. Feuerkuppel, überwölbt. Nur im Fuss sind wagrechte und im Scheitel senkrechte Oeffnungen angeordnet, um eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes zu bewirken und ein Zusammenschmelzen bez. zu schnelles Abkühlen der den Rosten zunächst stehenden Waaren zu verhüten.

Versuche zur Erzielung rauchfreier Ringofenfeuerung mit Koks, Steinkohle und Braunkohle führte W. Feld (Chem. Ind. 1901, Sonderabdr. v. Verf. gef. einges.) aus. Der Ofen besteht aus 12 in 2 Reihen zu je 6 angeordneten Brennkammern

(in der Zeichnung sind nur 8 Kammern abgebildet). Fig. 148 zeigt den Grundriss, Fig. 149 den Längsschnitt und Fig. 150 den Querschnitt des Ofens. Jede der Kammern *A* besitzt an der Vorder- und Hinterwand Feuerungen *C*; zwischen beiden Feuerungen auf der Mitte der Ofensohle

Fig. 148.

Fig. 149

vertheilt befinden sich 6 Abzugsöffnungen *E*, welche in einen Längskanal *F* unter der Ofensohle einmünden. Aus diesem Längskanal gelangen die Gase durch einen unter der Zwischenwand liegenden Querkanal *G* nach der nächsten Kammer. In gleicher Weise, wie die Kammern einer Reihe sind auch die Endkammern beider Reihen durch Kanäle *G* verbunden. Die Feuerungen sind durch senkrecht stehende Roste *C* gebildet und zwar bedecken diese die Vorder- und Hinterwände der Kammern in ihrer ganzen Höhe und Breite. Die Füllung der senk-

rechten Roste erfolgt von oben durch die Füllschächte B, welche ein selbstthätiges Nachsinken des Brennmaterials in dem Verhältniss gestatten, in welchem das zwischen den Rosten befindliche abbrennt. Die Asche und Schlacke fällt in einen unter den Rosten befindlichen Aschenkanal N, welcher so gross gewählt ist, dass er die ganze aus einem Brande herrührende Aschenmenge aufnehmen kann. — Je nach der Grösse des Ofens enthält jede Kammer 4 bis 8 solcher senkrechten Roste, je 2 bis 4 an der Vorder- und Hinterwand der Kammer. Die Seitenwangen der Roste bestehen aus lose auf einander gesetzten Platten P, welche mit Einschnitten versehen sind zur Aufnahme der Roste R (Fig. 151 u. 152). Die Roststäbe liegen lose in den Einschnitten und lassen sich leicht auswechseln. Die Verbrennungsluft tritt durch die in der Mitte des Kammergewölbes befindliche Oeffnung D in eine der in Abkühlung begriffenen Kammern ein und gelangt durch die Schlitze E in den unter der Sohle befindlichen Kanal F, um durch den Vertheilungskanal G nach den unter der Vorder- und Hinterwand liegenden Kanälen H der folgenden Kammer geführt zu werden, von wo die Luft durch J in die Luftzuführungskapseln K aufsteigt. Die Kapseln K sind lose aufeinandergesetzt und mit Schlitzen nach den Rosten zu versehen. Aus diesen Schlitzen tritt die Verbrennungsluft in die Roste ein, um von hier, nach der Kammer austretend, sich an dem abkühlenden Brenngut vorwärmend durch E, F, G, H, J und K in die nächste Kammer zu gelangen. Nachdem sie auf diese Weise mehrere in Abkühlung begriffene Kammern durchstrichen hat, tritt die nun hoch erhitzte Luft auf gleichem Wege in die Roste der in Vollfeuer befindlichen Kammern ein und versetzt das dort befindliche Brennmaterial in der ganzen Ausdehnung der Roste in Glut. Das Brenngut ist gewissermaassen von 2 Flammenwänden eingeschlossen, deren Intensität an allen Punkten gleich ist, da die Verbrennung sich über die ganze Fläche der beiden Wände erstreckt. Die Heizgase ziehen zur Mitte der Kammer und fallen dort nach dem Kanal F nieder, von wo sie durch G, H, J, K in die nächste Kammer gelangen. Nachdem sie auf gleichem

Fig. 150.

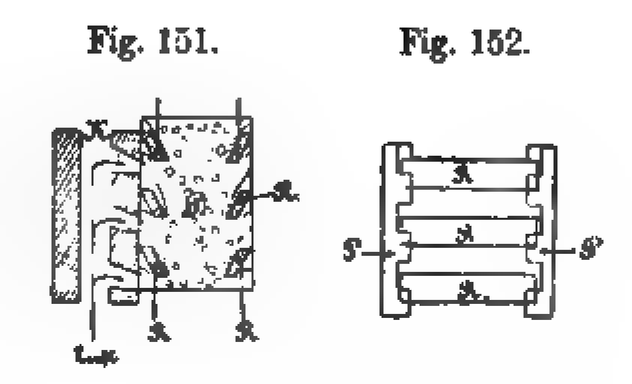


Fig. 151. Fig. 152.

Wege eine Anzahl Kammern durchstrichen und durch Abgabe ihrer Wärme dort Roste und Brenngut vorgewärmt haben, gelangen sie durch *D* und das Aufsatzrohr *L* nach dem Fuchs *M* und von hier nach dem Kamin. — Um eine Kammer zu entleeren und mit frischem Brenngut zu besetzen, wird dieselbe durch Einsetzen geeigneter Schieber in die, in den Zwischenwänden und in Kanal *G* befindlichen Schieberschlitze *S* ausgeschaltet. Der Kammerzugang *T* wird geöffnet und die hinter dem Eingang befindlichen, lose aufeinander sitzenden Luftkapseln *K* des Mittelrostes werden herausgenommen. Nach Entfernung der Roststäbe *R* des Mittelrostes der Vorderwand ist der Zutritt zu dem Kammerinnern zwischen den Seitenwangen *P* des Mittelrostes frei. Ist die Kammer entleert, so werden die Roste gereinigt. Zu diesem Zweck genügt es, einige der vorderen Roststäbe herauszunehmen. Schlackenansatz findet an den Vorderroststäben, d. h. den nach dem Kammerinnern liegenden, so gut wie gar nicht statt. Es fliesst der grösste Theil der Schlacke, welche bei der hohen Temperatur des glühenden Brennmaterials flüssig wird, nach unten ab. Nur an den hinteren, auf der Seite des Lufteintritts liegenden Roststäben ist ein Schlackenansatz zu bemerken, bedingt durch die Abkühlung, welche die flüssige Schlacke durch die verhältnissmässig kühlere Luft erfährt. Bei der leichten Zugänglichkeit des Rostes ist der Ansatz indessen leicht zu beseitigen. Immerhin aber erleiden die Hinterroste eine etwa drei Mal grössere Abnutzung als die Vorderroste. Die Seitenwangen *P* der Roste werden so gut wie gar nicht angegriffen; da sie senkrecht stehen, setzt sich die Schlacke fast nicht an. Da die hintere und vordere Kammerwand nur mit der heissen Luft und nicht mit den Heizgasen in Berührung kommt und da ferner die Heizgase auf die ganze Fläche der Wände vertheilt von aussen auf das innen befindliche Brenngut wirken und dann nach der Sohle abfallen, so leiden weder die Wände noch das Gewölbe. Die ganze Intensität der Verbrennung ist auf das Brenngut gerichtet. Gegenüber dieser grossen Schonung der Kammerwände fällt der Verbrauch an Roststäben, welche etwa 5 k wiegen, nicht ins Gewicht. — Nach Reinigung der Roste werden die Aschenkanäle *N* ausgeräumt, die Roststäbe wieder eingelegt, und die Kammer kann mit frischem Brenngut besetzt werden. — Ist eine Kammer frisch mit Brenngut beschickt, so werden die Roststäbe des Mittelrostes und die dazu gehörigen Luftkapseln wieder eingesetzt und der Kammerzugang *T* in gewöhnlicher Weise vermauert. Um zu vermeiden, dass sich Feuchtigkeit aus den Abgasen an dem frisch eingesetzten, noch kalten Brenngut niederschlägt und letzteres missfarbig wird, kann die Kammer zunächst vorgewärmt werden, ehe man sie in den Kreislauf einschaltet. Zum Zwecke des Vorwärmens lässt man heisse Luft mittels eines besonderen Ueberführungskanals aus einer der in Abkühlung begriffenen Kammern nach der vorzuwärmenden übertreten. Nachdem auf diese Weise das Brenngut genügend vorgewärmt ist (im vorliegenden Falle erwies sich das Vorwärmen als überflüssig), wird die Kammer als letzte in den Kreislauf eingeschaltet. Zu diesem

Zwecke werden die Schieber, welche die Kammer von der vorhergehenden absperren, aus *G* entfernt und das Ueberführungsrohr *L* von *D* dieser Kammer nach *D* der neuen Kammer umgesetzt und die letztere dadurch mit dem Fuchse *M* in Verbindung gebracht. Dann werden die Füllschächte *B* mit Brennstoff vorgefüllt. Zu diesem Zwecke wurde nach beendeter Reinigung der Roste auf die obersten Stäbe eine dünne Scharmotte- oder Ziegelplatte gelegt. Diese verhindert, dass das Brennmaterial vorzeitig in die Roste hinabfällt. — Das Vorfüllen der Füllschächte mit Brennmaterial hat sich als sehr zweckmässig erwiesen. Da die Scharmotteplatte nicht ganz dicht schliesst, gelangt ein kleiner Theil der abziehenden Heizgase durch das Brennmaterial und trocknet dies bis zu einem gewissen Grade aus. Zur Abführung der verdunsteten Feuchtigkeit aus den Füllschächten *B* sind diese in ihrem oberen Theil mit *D* durch ein enges Rohr verbunden. Da etwa drei Tage darüber vergehen, bis eine frisch eingeschaltete Kammer, allmählich fortschreitend, in Vollfeuer kommt, so wird ein grosser Theil der Feuchtigkeit aus dem Brennstoff entfernt, trotzdem nur ein geringer Theil der Abgase dieses durchzieht. — Koks trocknet in dieser Zeit vollkommen aus, so dass beim Anheizen das unten im Füllschacht auf der Scharmotteplatte liegende Brennmaterial etwa eine Temperatur von 80 bis 90° hat, das obere auf etwa 50 bis 60° vorgewärmt ist. Bei Steinkohle und Braunkohle ist der Erfolg geringer in Folge des grösseren Feuchtigkeitsgehalts einerseits und andererseits, weil in diesem Falle die Abgase selbst eine grosse Menge Wasserdampf enthalten, herrührend von verbrannten Kohlenwasserstoffen. Immerhin aber ist eine wesentliche Verringerung des Feuchtigkeitsgehaltes und eine Anwärmung des Brennstoffes auch hier zu bemerken. — Sobald die eine Kammer gar gebrannt ist und der Sauerstoffgehalt ihrer Abgase zu steigen beginnt und etwa 3 bis 5 Proc. beträgt, wird die folgende Kammer angeheizt. Zu diesem Zwecke zerstösst der Heizer in einem der Füllschächte *B* mit einem Schüreisen den Brennstoff durchdringend, die dünne, auf den obersten Roststäben liegende Platte. Der vorgewärmte Brennstoff fällt in den bereits glühenden Rost hinab, diesen von unten bis oben anfüllend, während der Füllschacht *B* noch etwa bis zu $^1/_3$ mit Brennstoff gefüllt bleibt. *B* wird wieder vollends mit Brennstoff angefüllt und geschlossen. Die ganze Arbeit erfordert etwa 2 bis 3 Min. Zeit. Je nach dem Gehalte an Sauerstoff in den Abgasen der vorhergehenden Kammer werden nun in kürzeren oder längeren Abständen alle 4 oder 6 Roste in kreuzweiser Folge angeheizt. An den glühenden Rosten entzündet sich der vorgewärmte und vorgetrocknete Brennstoff sofort: eine Rauchentwickelung bei dem Anheizen findet nie statt. Wurde dagegen frischer, feuchter Brennstoff in die glühenden Roste eingeworfen, so konnte man beobachten, wie die Roste schnell dunkel wurden, abgekühlt theilweise durch den kalten Brennstoff, hauptsächlich aber durch die plötzliche Dampfentwickelung aus dem feuchten Brennstoff. Gleichzeitig stiess der Kamin schwache Rauchwolken aus, welche nach wenigen Minuten verschwanden. Sind die Feuer alle an-

geheizt, so bedarf es bei Feuerung mit Koks nur alle 3 Stunden eines Schürens und Nachfüllens von Brennstoff. — Der Arbeiter öffnet die Füllschächte, welche bei gewöhnlichem Ofengang nach dieser Zeit noch etwa zu $^1/_3$ mit stark vorgewärmtem Brennstoff gefüllt sind. Nach kräftigem Rühren mit der Schürstange sinkt der Koks etwas zusammen; der Füllschacht wird, wenn nöthig, aufgefüllt und wieder geschlossen. Bei den beschriebenen Versuchen wurde nur mit 4 Rosten gebrannt, da sich dies als ausreichend erwies für den erstrebten Zweck. Die Luftzuführung zu den Kapseln *K* der Mittelroste war verdeckt, es brannten nur die 4 Eckroste. — Bei 4 Rosten nimmt die Schürarbeit bei Koksfeuer etwa 7 bis 10 Minuten in Anspruch. Eine wesentliche Aenderung in der Abgasezusammensetzung ist während und nach dem Schüren nicht zu bemerken. Der Sauerstoffgehalt ist etwas niedriger als vorher. Rauchentwickelung aus dem Kamin ist nicht zu bemerken. Noch leichter gestaltet sich der Betrieb, wenn statt Koks Braunkohlen-Briketts als Brennstoff verwendet werden. Auch hier werden die Heizschächte nur alle $2^1/_2$ bis 3 Stunden mit frischem Brennstoff beschickt. Ein Schüren mit der Schürstange ist nicht nöthig. Bei stark backender Steinkohle darf der Rost nur eben bis in den Füllschacht hinein mit Kohle angefüllt werden, so dass das Feuer beim Nachfüllen nicht von oben zu sehen ist. Es muss alle Stunden einmal jeder Rost kräftig geschürt und wenig Brennstoff nachgefüllt werden. Während des Schürens, etwa 5 Minuten lang, entweicht Rauch aus dem Kamin, ohne dass unverbrannte Gase in den Abgasen nachweisbar sind. Der Kohlensäuregehalt der Abgase ist niedriger als bei Braunkohlenfeuerungen in Folge des hohen Gehalts der Kohle an Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff, der Luftüberschuss ziemlich gering, die Verbrennung, von der Zeit des Schürens abgesehen, rauchfrei; Kohlenoxyd war nie in den Abgasen enthalten. Es muss noch erwähnt werden, dass beim Brennen von Kalkstein mit Braunkohle in der fertig gebrannten Kammer die Kohlensäureentwickelung noch längere Zeit anhält, wenn bereits die nächste Kammer in Vollfeuer ist. — Die Luft kann sowohl durch natürlichen als auch durch künstlichen Zug oder Druck zugeführt werden. Im vorliegenden Falle wurde ein Hochdruck-Ventilator benutzt. Hierdurch wurde einerseits eine bedeutende Ersparniss an Baukosten für den Kamin erzielt und andererseits der Betrieb vollkommen unabhängig gemacht von äusseren Einflüssen. Bei Benutzung eines Ventilators hat man es in der Hand, durch stärkere oder schwächere Windzufuhr die Temperatur schneller oder langsamer zu steigern oder auch beliebig lange auf einer gewünschten Höhe zu halten. Saugt man dagegen die Luft, sei es durch den Zug des Kamins oder durch ein Sauggebläse, durch den Ofen, so ist es unvermeidlich, dass durch die nie fehlenden Undichtigkeiten kalte Luft in den Ofen eintritt. Unter Benutzung des Gebläses machte es z. B. durchaus keine Schwierigkeit, bei einem besonderen Versuch eine einzelne Kammer, unter sehr geringem Brennstoffverbrauch, 48 Stunden lang auf einer Temperatur von 1200° zu halten, wobei die Temperatur zwischen 1190 und 1210°

schwankte. Die Zusammensetzung der Rauchgase wurde in keiner Weise durch die schwächere oder stärkere Windzufuhr geändert. Da die zu durchdringende Brennstoffschicht immer dieselbe bleibt, nämlich etwa 20 cm (der Zwischenraum zwischen dem hinteren und vorderen Roststab), so hat die Luft immer den gleich langen Weg durch den Brennstoff zurückzulegen. Qualitativ wird die Verbrennung nicht geändert, sondern nur quantitativ. Die Luftpressung betrug bei normalem Betrieb

				Wassersäule Druck
in der 1. Kammer	des Lufteintritts		etwa	100 mm
" " 2. "	"	"	"	80 "
" " 3. "	"	"	"	65 "
" " 4. "	"	"	"	55 "
" " 5. "	im Vollfeuer		"	25 "
" " 6. "	"	"	"	15 "
" " 7. "	"	"	"	2 "
				Wassersäule Unterdruck
" " 8. "	mit Kamin verbund.		etwa	5 mm

Offenbar wird durch die starke Reibung in den mit Brennmaterial gefüllten Rosten die Windpressung in der im Vollfeuer befindlichen Kammer stark vermindert, während in der letzten Kammer, welche mit dem Kamin in Verbindung steht, schwacher Unterdruck herrscht. — Nachstehende Analysen der Abgase lassen erkennen, welch' günstige Resultate mit dem Ofensystem erzielt wurden. Die Gasproben wurden mittels eines engen Porzellanrohres aus Kanal *G* direct hinter der Brennkammer entnommen. Durch zahlreiche Controlproben, entnommen dicht über der Sohle und dicht unter dem Gewölbe der Brennkammer, war festgestellt, dass die Gaszusammensetzung oben und unten in der Brennkammer identisch war mit der in *G* ermittelten. Das Porzellanrohr wurde durch eine bei *v* (Fig. 149) in die Wandung des Ofens eingemauerte, nach *G* führende Thonröhre von 2 cm lichter Weite eingesteckt. Da in dem hinter der Brennkammer liegenden Kanal *G* noch Druck herrschte, so war es vollkommen ausgeschlossen, dass bei der Probenahme Luft durch Undichtigkeiten des Ofens eingesaugt wurde. Um jederzeit das Proberohr mit dem zur Zeit durch *G* abziehenden Gasgemisch gefüllt zu haben, liess man aus dem Rohr während der ganzen Brenndauer der Kammer Gas austreten. Bei der Probenahme verband man das Porzellanrohr mittels eines mit Wasser gefüllten Gummischlauches mit einer ebenfalls vollkommen mit Wasser gefüllten Saugflasche von 5 *l* Inhalt und saugte innerhalb 5 Minuten etwa 3 bis 4 *l* Gas in die Flasche. Aus dieser Flasche wurde dann der Orsat'sche Apparat mit Gas gefüllt [1]). Die Temperaturmessungen wurden mit einem Le Chatelier'schen Pyrometer (Platin-Platinrhodium-Element) von 1,2 m Länge ausgeführt, welches sich in einem Porzellanrohr von sog. Hecht'scher Masse befand.

1) Ref. zieht directe Probenahme entschieden vor; vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 29.

Brennmaterial: Hüttenkoks, gebrochen, unsortirt.
Brenngut: ff. Steine, Garbrand bei 1250 bis 1300°.
Feuerung: 4 Roste.
Gasprobe: aus Kanal *G* zwischen Kammer 9 und 10.

Kammer 9 angeheizt und im Vollfeuer						8 im Nachfeuer			Bemerkungen
Tag	Std.	Temp. Pyrom.	Temp. gesch.	CO_2 Proc.	O Proc.	Temp.	CO_2	O	
30./I.	9^{45}								alle 4 Roste angeheizt.
	10^{10}	560	600	16,4	2,4	1200	12,8	8,0	
	11^{20}	630		16,5	2,8		9,0	11,6	
	12^{20}	720		16,6	2,4		7,2	13,2	geschürt und nachgefüllt.
	1^{13}	750		16,8	2,0				
	2^{30}	850		20,0	—	1050	4,2	16,4	
	3^{15}	840		19,6	0,5				geschürt und nachgefüllt.
	4^{15}	865		20,1	0,2				
	5^{15}	920		20,4	1,4				
	$6^{\underline{15}}$	920		20,6	1,3				geschürt und nachgefüllt.
	6^{25}	960		20,6	0,4				
	$8^{\underline{0}}$	.		20,6	0,8		20,4	0,5	Probe z. Controle zwischen 10 und 11 genommen.
	$8^{\underline{15}}$	980		21,0	0,6				
	$9^{\underline{15}}$	1055		21,2	0,2				
	$10^{\underline{15}}$	1090	1260	20,2	1,0				zum letzten Mal geschürt und nachgefüllt.
	11^{15}	1130	1300	21,0	0,3				
	11^{45}	1130		21,0	0,2				
31./I.	$1^{\underline{0}}$	1130		20,2	0,3				
	$2^{\underline{0}}$	1110		17,4	3,0				
	$3^{\underline{0}}$	1090		15,0	5,2				Kammer 10 angeheizt.

Zum Einführen des Thermometers wurden etwa 10 cm unter dem Thürgewölbe und etwa 20 cm über der Ofensohle je ein Scharmotterohr in die Thürfüllung eingemauert, welches sich in einem in die Wandung der dahinterliegenden Luftkapsel *K* und in die Wange *P* des dahinterliegenden Rostes eingehauenen röhrenartigen Kanal fortsetzte. Das Element reichte nicht bis vor die Roste, so dass die angegebenen Temperaturen nur relativ richtig sind. Nach Versuchen mit Seeger-Kegeln [1]) war die Temperatur in der Kammer 120 bis 180° höher. Die Stunden zwischen Abends $6^{\underline{0}}$ und Morgens 6^0 sind in den Tabellen durch Unterstreichen der Minuten kenntlich gemacht. Die Versuche wurden ausgeführt beim ersten Rundbrand nach mehrwöchentlichem Stillstande des Ofens. In Folge dessen absorbirte das Ofenmauerwerk viel Wärme. Bei regelmässigem Betrieb wurden die Höchsttemperaturen meist schon nach 11- bis 14stündigem Brennen erreicht. — Trotz des verhältnissmässig hohen Kohlensäuregehaltes in der nach der Brennkammer übertretenden Verbrennungsluft

1) Die aber nur zu annähernden Temperaturmessungen geeignet sind. F.

zeigt sich, dass bei den Versuchen S. 348 in den ersten 4, bei späteren, hier nicht angegeben, sogar in den ersten 6 Stunden der Sauerstoffgehalt der Abgase nur langsam von 2,8 auf 0 Proc. bez. von 2,7 auf 1,4 Proc. fällt, während der Kohlensäuregehalt von 16,4 auf 20 bez. 19 Proc. steigt. — Die Tabellen S. 350 zeigen eine ununterbrochene Betriebsperiode von drei Tagen. Die der Kammer 2 vorhergehende Kammer 1 war mit Kalkstein besetzt. Dies erklärt den hohen Kohlensäuregehalt der von 1 nach 2 gelangenden Verbrennungsluft. In Folge dessen muss auch der Ueberführungskanal von 1 nach 2 lange geöffnet bleiben. Da Kammer 2 ebenfalls mit Kalkstein besetzt ist, liegt das gleiche Verhältniss bei Kammer 3 vor. Erst nach 12- bez. 14stündigem Betrieb kann der Ueberführungskanal geschlossen werden. Kammer 4, mit feuerfesten Steinen besetzt, zeigt dagegen den normalen Braunkohlenbetrieb, unbeeinflusst durch die aus Kalkstein entwickelte Kohlensäure. Nach 8 Stunden kann der Ueberführungskanal von 3 nach 4 geschlossen werden. Aehnlich verhält es sich mit dem Anheizen der Roste. Während bei Kammer 2 und Kammer 3 sieben bez. acht Stunden vergehen, ehe alle 4 Roste angefeuert sind, sind bei Kammer 4 bereits nach 3 Stunden alle 4 Roste angefeuert. Es beginnt die Kohlensäureentwickelung nach etwa 4stündigem Betrieb bei 960° intensiv zu werden und erreicht ihr Maximum bei etwa 1200° mit 30,8 Proc. Nach 12stündigem Betrieb wird zum letzten Male Brennstoff aufgegeben. Die Temperatur steigt während der darauffolgenden Stunde auf etwa 1300°, hält sich etwa eine Stunde lang auf dieser Höhe, um dann mit dem Steigen des Sauerstoffgehaltes wieder zu fallen. $2^1/_2$ Stunden nach dem letzten Nachfüllen sind demnach die Fülltrichter leer und die obersten Roste beginnen überschüssige Luft durchzulassen. Nachdem um $2\frac{30}{}$ das vierte Feuer angeheizt ist, beginnt um 6 Uhr, d. h. nach $3^1/_2$ Stunden, der Sauerstoffgehalt bis zu 1,5 Proc. zu steigen. Der Kanaldurchgang wird durch Einfüllen von etwas Scharmotteklein verengt, sofort fällt der Sauerstoffgehalt auf 0,5 Proc., während gleichzeitig der Kohlensäuregehalt wieder steigt. In Abständen von etwa $^1/_2$ Stunde wiederholt sich dieser Vorgang, bis schliesslich der Durchlass des Ueberführungskanals ganz geschlossen ist. Einschliesslich dem Anheizen der 4 Roste wurde während des 17stündigen Betriebes nur 7mal, also etwa alle $2^1/_2$ Stunden, Braunkohle nachgefüllt. Geschürt wurde überhaupt nicht. Während der ganzen Betriebszeit war der Kamin rauchfrei, nur eine weisse Wasserwolke entstieg ihm. — Versuch S. 351 gibt das unbeeinflusste Resultat der Braunkohlenfeuerung, welche, was Vollständigkeit der Verbrennung bei sehr geringem Luftüberschuss anbelangt, dem Betriebe mit Koks gleichkommt, diesen aber wesentlich übertrifft in Bezug auf Bequemlichkeit in der Bedienung des Feuers. Der Sauerstoffgehalt der Abgase von Kammer 3 hatte kurz vor dem Anfeuern von Kammer 4 etwas über 5 Proc. und stieg schnell auf 8 Proc. Es konnten deshalb bei geöffnetem Ueberführungskanal von 3 nach 4 die beiden ersten Feuer von 4 innerhalb 25 Minuten angeheizt werden. Der Kohlensäuregehalt steigt in

Brennmaterial: Braunkohlenbriketts.
Brenngut: Kalkstein.
Feuerung: 4 Roste.
Gasprobe: aus Kanal *G* zwischen Kammer 2 und 3.

Kammer 2 angeheizt und im Vollfeuer						1[1]) im Nachfeuer			Bemerkungen
Tag	Std.	Temp. Pyrom.	Temp. gesch.	CO_2 Proc.	O Proc.	Temp.	CO_2	O	
9./II.	7^{0}	590	700	22,5	3,5		20,2	6,5	6^{45} I. Rost angeheizt, Ueberführungskanal geöffnet.
	7^{20}	600		23,8	2,2				
	7^{50}	630		24,0	2,0				
	8^{20}	660		23,6	2,1		18,0	8,1	
	8^{50}	680		23,0	3,2				
	9^{20}	720		22,2	4,2				III. Rost angeheizt, I. Rost nachgefüllt.
	9^{50}	750		21,8	1,2		14,7	10,2	
	10^{30}	770		23,6	0,5				
	11^{0}	790		23,0	1,2				
	11^{30}	820		21,8	2,7		13,0	11,2	
10./II.	12^{0}	840	960	24,5	3,3				
	12^{30}	880		25,0	4,6				II. Rost angeheizt, Rost I und III nachgefüllt.
	1^{0}	910		26,2	0,4				
	1^{30}	930		27,0	1,6				
	2^{0}	950		27,9	2,5				
	2^{30}	975		28,6	3,4				IV. Rost angeheizt, Rost I, II und III nachgefüllt.
	3^{0}	990		29,0	0,6		7,0	15,9	
	3^{30}	1005		29,8	0,4				
	4^{0}	1020		30,2	0,6		5,0	15,2	
	4^{30}	1030		30,5	0,5				Alle 4 Roste nachgefüllt.
	5^{0}	1040	1200	30,8	0,3				
	5^{30}	1050		30,6	0,7				
	6^{0}	1060		30,4	1,0				
	6^{30}	1080		29,0	1,5				Ueberführungskanal etwas geschlossen, alle 4 Roste nachgefüllt.
	7^{0}	1080		30,1	0,5		2,5	18	Ueberführungskanal etwas geschlossen.
	7^{30}	1090		29,0	1,0				Alle 4 Roste zum letzten Male gefüllt.
	8^{0}	1110		29,4	0,4				Ueberführungskanal etwas geschlossen.
	8^{30}	1130		28,2	1,0				Ueberführungskanal ganz geschlossen.
	9^{0}	1140	1300	27,8	0,6				
	9^{30}	1120		26,5	1,5				
	10^{0}	1140		26,2	0,8				
	11^{20}	1080		25,0	1,2				
	12^{15}			23,1	3,9				
	12^{30}			22,4	4,6				

1) Kammer 1 war mit Kalkstein besetzt.

Brennmaterial: Braunkohlenbriketts.
Brenngut: ff. Steine, Garbrand bei 1350 bis 1400°.
Feuerung: 4 Roste.
Gasprobe: aus Kanal *G* zwischen Kammer 4 und 5.

Kammer 4 angeheizt und im Vollfeuer						3 im Nachfeuer		
Tag	Std.	Temp. Pyrom.	Temp. gesch.	CO_2 Proc				Bemerkungen
11./II.	7^{0}							t angeheizt, Ueberführ- gskanal v. 3 nach 4 geöff.
	7^{10}	620	720	15,2	6,2	13,2	8	
	7^{25}	620		16,0	4,4			III. Rost angeheizt.
	7^{50}	645		17,0	3,0	11,2	9,2	
	8^{0}	660		16,2	2,8			
	8^{20}	670		18,8	1,2			
	8^{40}	695		18,0	1,8	10	10	
	9^{0}	720		16,0	3,6			II. Rost angeheizt, I. und III. nachgefüllt.
	9^{20}	740		19,2	1,2			
	9^{40}	765		19,6	1,4			
	10^{20}	800		17,0	4,4	7,6	12,8	IV. Rost angeheizt, I., II. u. III. nachgefüllt.
	10^{40}	820		20,0	0,4			
	11^{30}	850		20,6	0,8	5,0	16,1	Ueberführung etwas geschl.
	12^{0}	880		20,6	0,6			
	12^{25}	890		19,6	0,8			Alle Roste nachgefüllt, Ueberführung etwas geschlossen.
	1^{15}	910		19,1	1,0			
	1^{35}	940		19,4	0,6			
	2^{0}	970		18,8	1,0			Ueberführung etwas geschl.
	2^{30}	985		19,0	0,6	2,8	17,6	
	3^{30}	1030		18,6	1,5			Alle Roste nachgefüllt, Ueberführung ganz geschlossen.
	4^{0}	1060		19,8	0,6			
	4^{15}			19,8	0,5			
	4^{45}			19,1	0,9			
	5^{10}			18,6	0,9			Alle Roste nachgefüllt.
	6^{5}			18,0	1,8			
	6^{40}			19,4	0,4			
	6^{50}			19,2	0,2			
	7^{30}			19,0	0,8			
	7^{50}			18,6	1,2			Alle 4 Feuer nachgefüllt.
	8^{0}			19,0	0,6			
	8^{10}	1140		19,8	0,4			
	8^{30}	1160	1330	20,2	0,6			Zum letzten Male nachgefüllt.
	9^{0}	1140		19,0	0,4			
	9^{15}	1160		18,8	0,4			
	9^{40}	1180		18,9	0,5			
	10^{10}	1190		18,2	0,8			
	10^{40}	1210		19,0	0,5			
	11^{20}	1225	1400	19,0	0,2			
	11^{40}	1200		19,0	0,2			
12./II.	12^{0}	1170		17,8	1,0			
	12^{35}	1170		13,4	5,6			
	12^{50}	1170		13,0	6,8			Kammer 5 angeheizt.

Folge dessen auf 18,8 Proc., während der Sauerstoffgehalt von 3 Proc. auf 1,2 Proc. fällt. Trotz des verhältnissmässig hohen Kohlensäuregehaltes der Verbrennungsluft tritt kein Kohlenoxyd auf. Nach Ablauf der ersten 3 Stunden vom Beginn des Anheizens an sind alle 4 Feuer im Betrieb. Nunmehr hält sich der Kohlensäuregehalt zwischen 20,5 und 18,6 Proc., während der Sauerstoffgehalt zwischen 0,6 und 1,5 Proc. schwankt. Steigt der Sauerstoffgehalt, so wird der Ueberführungskanal von 3 nach 4 etwas verengt, bis er schliesslich nach 8 Stunden ganz geschlossen ist und die von Kammer 3 kommende Verbrennungsluft ausschliesslich durch die Roste geht. Von diesem Zeitpunkt an zeigt die Gaszusammensetzung eine grosse Regelmässigkeit und entfernt sich nur sehr wenig vom Durchschnitt, welcher 19 Proc. CO_2 und 0,6 Proc. Sauerstoff beträgt. Einige Male steigt der Sauerstoffgehalt auf 1,2 und 1,8 Proc., um bald wieder zu fallen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass beim selbstthätigen Nachfallen des Brennmaterials Stockungen entstehen, welche indessen ohne Nachhilfe sich von selbst beheben. Ganz ohne Einfluss auf die Gaszusammensetzung ist das Nachfüllen. Um $8^{\underline{30}}$ wird zum letzten Male Brennmaterial nachgefüllt. Hiernach steigt die Temperatur in den nächsten $2^1/_2$ Stunden noch stetig von 1330° auf 1400°, um dann langsam zu fallen, wobei das Steigen des Sauerstoffgehaltes etwa 20 Minuten später sich bemerkbar macht als das Fallen der Temperatur. Während des 18stündigen Betriebes ist einschliesslich des Anfeuerns 9mal Brennmaterial nachgefüllt worden. Die dem Kamin entsteigenden Gase waren vollkommen ungefärbt und rauchlos. Im Aschenkanal war nur wenig zusammengeschmolzene Asche angesammelt. Flugstaub war weder am Brenngut noch in den Kanälen bemerkbar. Die Heizung mit backender Steinkohle ist bedeutend beschwerlicher als mit Braunkohle und Koks. Das Anfeuern kann indessen ohne Kohlenoxydentwickelung schnell hinter einander geschehen, auch ist es nicht nöthig, bei Beginn des Anfeuerns Secundärluft durch den Ueberführungskanal einzuführen. Nachdem alle 4 Feuer angeheizt sind, steigt der Kohlensäuregehalt auf 17,1 Proc. bei 0,3 Proc. Sauerstoff. Indessen bereits nach einer Stunde ist der Kohlensäuregehalt auf 15 Proc. gefallen und der Sauerstoffgehalt auf 2,8 Proc. gestiegen. Nach kräftigem Schüren stellt sich das Verhältniss 15,8 : 0,7 wieder her. Das gleiche Verhalten ist fortdauernd zu beobachten. Der Kohlensäuregehalt bewegt sich zwischen 17 und 15 Proc., während der Sauerstoffgehalt von 0,6 bis 4 Proc. schwankt. Das Verhältniss zwischen beiden Gasen ist dabei nach 12stündigem Betrieb etwas ungünstiger als vorher, indessen trotzdem der Sauerstoffgehalt gestiegen ist, ist auch der Kohlensäuregehalt gestiegen. Das Steigen des Kohlensäuregehaltes erklärt sich damit, dass im unteren Theile des Rostes fast ausschliesslich Kohlenstoff verbrennt, während sich nur noch im obersten Theile, wo frische Kohle einfällt, Kohlenwasserstoffe entwickeln. Das gleichzeitige Steigen des Sauerstoffgehaltes ist bedingt durch Schlackenansammlung im untersten Theile des Rostes, wo in Folge dessen die Luft nicht mehr genügend Kohlenstoff

antrifft, um ihren Sauerstoff völlig abzugeben. Der Aschenfall war zu klein für die aschenreiche Kohle. Trotzdem die Anfangstemperatur bei Kammer 5 (840°) viel höher war als bei Kammer 4 (720°), so wird doch nach 15 Stunden erst eine Temperatur von 1250° erreicht, während Kammer 4 nach der gleichen Zeit bereits eine Temperatur von 1350° hatte. — In neuerer Zeit ist die Literatur sehr spärlich bezüglich der Mittheilung von Gasanalysen an Ringöfen. Neben F. Fischer[1]) hat besonders Seeger diese Frage erschöpfend behandelt (Seeger's gesammelte Schriften). — Feld bespricht dann die Rauchbildung. — Zu welch falscher Auffassung von den Verbrennungsvorgängen diese Erscheinungen geführt haben, beweist die seiner Zeit von Fr. Siemens aufgestellte sogen. Theorie der freien Flammenentfaltung. Nachdem F. Fischer (Z. angew. 1889, 215 u. 1890, 263) das Haltlose dieser Theorie in so überzeugender Weise dargethan hat, könnte es überflüssig erscheinen, diese Theorie hier auch nur kurz zu streifen. Indessen sei darauf hingewiesen, dass gerade die Versuche mit dem neuen Ringofen die Richtigkeit der Auffassung Fischer's auch für die Praxis glänzend beweisen. Aus den Analysen S. 351 geht hervor, dass eine vollkommene Verbrennung ohne wesentlichen Luftüberschuss und ohne freie Flammentfaltung zu erreichen ist, vorausgesetzt, dass die Anordnung der Feuerung eine richtige ist. Die Kammern waren dicht mit Steinen besetzt und zwar bis etwa 2 cm dicht an die Roststäbe. Bei Tabelle S. 350 war die Kammer mit kleinstückigem Kalkstein, in Stücken von nur 40 mm bis 300 mm Grösse besetzt, wobei sich der Kalkstein fest an die Roststäbe anlehnte. Nur um zu verhindern, dass Kalkstein nach beendigtem Brennen in die leer gebrannten Roste fallen sollte, sassen die grösseren Stücke an den Rosten. Von einer freien Flammentwickelung konnte demnach keine Rede sein, trotzdem war die Verbrennung eine vollkommene. — Die durch die bisherigen Beobachtungen entstandene Verirrung war so gross, dass selbst Leute, welche Anspruch darauf machten, in der Erklärung eines chemischen Vorganges, wie der Verbrennung, ernst genommen zu werden, behaupteten, dass ein grosser Ueberschuss von Luft zur vollkommenen Verbrennung nöthig sei. Erst in neuester Zeit hat F. Fischer dieser falschen Auffassung ein Ende gemacht durch die sarkastische Abführung, welche er Schwackhöfer zu Theil werden liess, welcher behauptete, dass zur vollkommenen Verbrennung $1^3/_4$facher bis $2^1/_2$facher Luftüberschuss nöthig sei. Wenn nun auch die allgemeine Einführung der Gasfeuerung eine Besserung der heutigen Zustände bedeuten würde, so wäre doch die Rauchbelästigung damit nur verringert, die Rauchfrage aber nicht gelöst. Indessen ganz abgesehen davon bedingt die Gasfeuerung einerseits, besonders für kleinere Anlagen, zu hohe Anlagekosten und andererseits ist die Ausnutzung des Brennmaterials eine zu schlechte, wenn auch immerhin besser als bei den üblichen Rost-

1) F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1900), Bd. 1, S. 752; Dingl. 228, 432.

feuerungen. Fischer selbst hat die Vorgänge bei der Generatorgas-Erzeugung am klarsten dargestellt [1]).

Die Herstellung von Steinzeug für Bauzwecke in Sèvres bespricht eingehend G. Vogt [2]). Darnach besteht die Masse aus:

Thon von St.-Amand-en-Puisaye (Nièvre)	56
„ „ Randonnai (Orne)	27
Sand von Decize (Nièvre)	26
	109

Die gebrannte Masse enthält:

Kieselsäure (SiO_2)	76
Thonerde und Eisenoxyd ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$)	21
Alkalien u. dgl. (CaO, MgO, K_2O, Na_2O)	3

Der Thon von St.-Amand-en-Puisaye sintert sehr leicht. Er enthält:

Kieselsäure	64,17
Thonerde	20,56
Eisenoxyd	1,01
Titansäure	0,82
Kalk	0,23
Kali	1,82
Natron	0,38
Chemisch geb. Wasser und Kohlenstoff	6,44
Hygroskop. Wasser	4,42

Der Thon von Randonnai enthält sehr feinen Quarzsand. Die Analyse ergibt:

Kieselsäure	69,83
Thonerde	20,46
Eisenoxyd	0,95
Titansäure	1,80
Kalk	0,37
Magnesia	0,10
Kali	0,90
Natron	0,37
Chemisch geb. Wasser	6,76

Der leicht plastische und schmelzbare Sand von Decize enthält:

Kieselsäure	85,36
Thonerde	9,06
Kalk	1,00
Magnesia	0,11
Kali	2,20
Natron	0,52
Chemisch geb. Wasser	2,36

Die Steinzeugmasse ist sehr feinkörnig. Das Trocknen muss sorgfältig geschehen. Die bei Segerkegel 9 gebrannte Masse wird in oxy-

---

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 (Braunschweig 1900), S. 175 bis 279.

2) Vogt: Mittheilungen über die Herstellung des Steinzeuges in der National-Manufactur zu Sèvres (Paris 1900, Bibliothèque nationale); vgl. Thonzg. 1901, 790.

direndem Feuer gelblich, in reducirendem hellblaugrau. Die Gesammtschwindung beträgt etwa 11 Proc. Das Glasiren des Steinzeuges erfolgt entweder durch Salzen oder mittels Scharffeuerglasuren. Bei dem Salzen wirft man gegen Ende des Brandes in die Feuerungen Seesalz und verwendet auf 1 cbm Ofenraum, je nach der zu erzielenden Wirkung, 0,2 bis 0,8 k Seesalz, welche man dreimal von Viertelstunde zu Viertelstunde in die Feuerstelle einwirft. Von glänzenden Glasuren sind zwei Arten zu unterscheiden: durchsichtige, glänzende Glasuren und halbmatte, mehr oder weniger undurchsichtige. Die farblose Glasur wird hergestellt durch Mischen und Nassmahlen von

Feldspath aus den Pyrenäen	42,1
Quarzsand von Nemours	27,2
Trockener Kaolin	13,0
Kreide von Bougival	17,7

Der Feldspath enthält:

Kieselsäure	65,45
Thonerde und Eisenoxyd	19,52
Kalk	—
Magnesia	0,34
Kali	11,00
Natron	3,55
Glühverlust	0,87

Der Sand von Nemours und der Kaolin sind fast rein. Alle farbigen Glasuren werden durch Mengen hergestellt, ohne vorher zu fritten, und, nachdem sie mit Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge von Gummitraganth angemacht sind, mit dem Pinsel auf das rohe Steinzeug aufgetragen.

	Gelb	Gelbbraun	Chromgrün	Kupfergrün	Blau	Braunviolett	Braunroth
Kreide	17,7	13,0	17,7	12,7	14,1	13,0	15,3
Feldspath aus den Pyrenäen	42,1	45,0	42,1	42,1	42,1	45,0	42,1
Quarzsand von Nemours	29,3	28,5	28,0	27,2	27,2	28,5	27,2
Trockener Kaolin	8,5	11,0	11,3	13,0	13,0	11,0	13,0
Uranoxyd (hergestellt durch Glühen von Uranoxyd-Ammoniak)	5,0	—	—	—	—	—	—
Rothes reines Eisenoxyd	—	5,0	—	—	—	—	—
Chromoxyd	—	—	1,0	—	—	—	—
Kupferoxyd	—	—	—	4,0	—	—	—
Kobaltoxyd	—	—	—	—	3,0	—	—
Braunes Manganoxyd	—	—	—	—	—	5,0	—
Nickelcarbonat	—	—	—	—	—	—	3,0

Andere Farbtöne wurden durch Mischung dieser Glasuren bez. durch Zusatz von farbloser Glasur für hellere Töne hergestellt. Roth wird mit Eisenquarz als Unterglasurfarbe hergestellt; um es leicht auf grosse

Flächen auftragen zu können, wurde es in eine wirkliche Steingutmasse in folgenden Verhältnissen eingeführt.

	hellroth	roth
Thon von Randonnai	57	57
Sand von Decize	41	36
Eisenquarz von Thiviers	5	10
Pegmatit	5	5

Diese mit Wasser angemachte Unterglasurfarbe wird auf das rohe Stück aufgetragen und mit der farblosen Glasur glasirt. Alle farbigen Glasuren müssen in oxydirendem Feuer gebrannt werden. — Für halbmatte Glasuren wurde bei den genannten Glasuren der Glanz und die Durchsichtigkeit verringert, um den Erzeugnissen ein solideres Aussehen zu verleihen. Diese Glasuren, welche jedoch sämmtlich in reducirendem Feuer aufgebrannt werden, sind im Allgemeinen durch einfaches Mischen und darauf folgendes Mahlen hergestellt.

Die farblose, leicht undurchsichtige Glasur besteht aus:

Pegmatit	30,0
Reiner Kaolin	40,0
Sand von Nemours	28,5
Kreide	20,0

Der Pegmatit enthält:

Kieselsäure	74,23
Thonerde	15,11
Eisenoxyd	0,35
Kalk	1,60
Magnesia	0,20
Kali	4,45
Natron	3,92
Glühverlust (Wasser)	0,43

Die farbigen, halbmatten Glasuren aus

	Elfenbeingelb	Gelb	Röthlichgelb	Gelbfleckiges Violett	Gelbbraun, krystallinisch	Hellgelbbraun, krystall.	Dunkelgrün, krystall.	Graublaugrün
Pegmatit	35,7	53,0	53,0	33,6	33,6	53,0	30,85	53,0
Reiner Kaolin	13,7	14,0	14,0	12,9	12,9	14,0	25,35	14,1
Quarzsand	43,6	14,1	14,1	47,0	47,0	14,1	36,00	14,0
Kreide	15,9	25,5	25,5	15,0	15,0	25,5	28,00	25,5
Rutil	9,6	9,6	9,6	6,0	9,6	22,0	18,00	12,0
Colcothar	—	2,4	4,8	6,0	9,6	17,5	—	—
Kobaltoxyd	—	—	—	—	—	—	12,00	1,2

wurden in reducirendem Feuer gebrannt. Für Roth mischt man

Pegmatit	108,0
Quarzsand	126,0
Zinkoxyd	15,5
Kohlensauren Baryt	36,0
Borax (calc.)	45,0
Kohlensaures Natron (trocken)	16,5

Nach dem Schmelzen wird das erhaltene Glas gepulvert, durch Zusatz von 0,2 k Kupferoxalat und 0,1 k calcinirtem Zinnoxyd auf 10 k des gemahlenen Glases gefärbt und gemahlen. Im oxydirenden Feuer nimmt diese Glasur einen grünen Ton an, im reducirenden Feuer wird sie bei richtig geleitetem Brande roth. Ein sehr schönes Roth wird dadurch erzielt, dass man die oxydirende Flamme nur bis zu dem Augenblick wirken lässt, wo die Glasur zu schmelzen beginnt; denn wenn die Reduction weiter geführt wird, werden die zu brennenden Stücke schwarz. — Die krystallisirten Glasuren sind selbst auf sehr grossen Stücken sowohl aus Porzellan als auch aus Steinzeug anwendbar. Es muss jedoch ein vorheriges Fritten der Materialien stattfinden. Zur Ermittelung des geeignetsten Verhältnisses zwischen Zinkoxyd und Kali wurden die folgenden Mischungen hergestellt:

	I.	II.
Kohlensaures Kali (trocken) . . .	138	69
Zinkoxyd	162	202,5
Quarzsand	360	350

Diese Mischungen wurden im Tiegel bei oxydirendem Feuer geschmolzen und dann verschiedene Mischungen von Nummer I und II hergestellt. Das beste Ergebniss lieferte

Fritte Nr. I	85 Th.
Fritte Nr. II	15 „

Schutzmaassregeln in Glasurenfabriken; ausführliche Besprechung eines Processes (Thonzg. 1901, 1900).

Störende Erscheinungen beim Brennen von Glasuren bespricht Hecht (Thonzg. 1901, 977). Wird die Glasur auf ein schon gebranntes Stück aufgetragen, so ist zu berücksichtigen, dass dieses Stück während des Trocknens der Glasur nicht mehr schwindet; da aber die Glasur, wenn sie mit ungebranntem Thon versetzt ist, beim Trocknen um so stärker schwindet, je mehr plastischen Thon sie enthält, so darf man mit dem Thonzusatz nicht zu hoch gehen, da sie sonst beim Trocknen zerreisst und in Folge des zu starken Schwindens den Zusammenhang mit dem Scherben leicht verliert. Umgekehrt müssen die auf das lederharte Stück aufzutragenden Glasuren eine grössere Menge von plastischem ungebrannten Thon besitzen, um die Schwindung des Thonstückes beim Trocknen mitmachen zu können. Auf den Vortrag sei verwiesen.

Hoffmann empfiehlt im Anschluss daran das Vorengobiren der Steine. Erblinden der Glasur kann auch eintreten, wenn über die heisse, im Fluss befindliche Glasur Luft streicht. — Das Glasiren bespricht auch Schamberger (Thonzg. 1901, 240).

Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Gegenständen aus feuerfestem Thon. Nach A. G. Clark (D. R. P. Nr. 124 541) wird die Widerstandsfähigkeit von Gegenständen aus feuerfestem Thon dadurch erhöht, dass auf die Gegenstände ein schmelzbares

Material, wie Wasserglas o. dgl., und auf letzteres ein basisches Material, wie Magnesia, Dolomit o. dgl. aufgebracht wird, und die Gegenstände dann erhitzt werden, um den basischen Ueberzug an die Thonmasse anzusintern.

Feuerfeste Massen. Steger (Z. Bergh. 1901, 96) bespricht die neueren Vorschläge.

Die Thonmasse der sogen. Hourdis zeichnet sich nach Mäckler (Thonzg. 1901, 2068) durch einen erheblichen Gehalt an Magnesia aus, wie die nachstehende Analyse eines Hourdis darthut:

Glühverlust	1,02
Kieselsäure	55,48
Thonerde	15,16
Eisenoxyd	7,89
Kalkerde	11,68
Magnesia	5,22
Alkali	3,70

Das Erweichen feuerfester Thone und das Verhalten der Quarzite bespricht E. Cramer (Thonzg. 1901, 706 u. 864). Er zeigt, dass zuweilen einem starken Wachsen beim ersten Brande auch ein starkes Wachsen bei andauerndem Brennen entspricht, z. B. wurden beim ersten Brande 23,5 und 20,8 Proc., beim sechsten Brande 44,6 und 42,4 Proc. Vermehrung des Gesammtvolumens ermittelt. Häufig aber findet sich umgekehrt bei verhältnissmässig geringer Zunahme beim ersten Brande ein sehr starkes Wachsen beim weiteren Brennen, z. B. beim ersten Brande nur 14,2 Proc., beim fünften 45,4 Proc. und beim zehnten Brande 48,7 Proc. Eine Probe vergrösserte ihr Volumen beim ersten Brande um 18,4 Proc., beim sechsten um 60,2 Proc. und beim zehnten Brande um 69,3 Proc. (es ist dies die grösste Volumenvermehrung, die beobachtet wurde); eine Probe wuchs beim ersten Brande nur um 9,5 bez. 12,1 Proc., beim sechsten Brande um 23 bez. 30,1 Proc. Für die Fabrikation von Dinassteinen ist dies Verhalten insofern ungünstig, als die aus solchen Materialien hergestellten Steine bei der Herstellung nur einen kleinen Theil ihres Gesammtwachsthums erreichen, dann aber im Gebrauche bei andauernder Erhitzung sich noch erheblich weiter ausdehnen. Günstig ist dagegen der umgekehrte Fall, wo ein verhältnissmässig grosser Theil des Gesammtwachsthums schon beim ersten Brande, in der Praxis also schon bei der Herstellung der Dinassteine, eintritt.

Kaolin und Thon. Nach H. Kaul (Thonzg. 1901, 1115) ist Thon das an secundärer Lagerstätte ruhende, meist aus Kaolin hervorgegangene Product; im reinsten Zustand repräsentirt die in ihm enthaltene Thonsubstanz ein Gemenge von Thonerdehydrosilicat und Muskowit, Glaukonit oder zeolithähnlichen Thonerdealkalisilicaten mit einem geringen Gehalt von Eisenoxyd bez. Thonerde-Eisenoxydulsilicaten. Kaolin zeigt stets eine weisse bis graue Farbe, ist meist weniger plastisch

als Thon, enthält weniger organische Beimengungen, brennt sich weiss, und zwar bei gleicher Temperatur weniger dicht als Thon.

Thonerdegehalt in feuerfesten Steinen. M. Störmer (Thonzg. 1901, 1629 u. 1699) wendet sich gegen die Forderung eines garantirten Thonerdegehaltes. Er hält das Erweichen der Thone durchaus nicht für eine lästige Eigenschaft derselben, sondern ist der Ansicht, dass Thone, die bei höherer Temperatur erweichen, einen sehr günstigen Einfluss auf die Haltbarkeit gewisser Scharmottesteine ausüben. Es wird von einer chemischen Fabrik an den Fabrikanten feuerfester Producte das Ersuchen gestellt, derselben für die Ausmauerung des ersten Zuges für die Retortenöfen feuerfeste Steine zu liefern, wobei bemerkt wird, dass nach dem Abdestilliren die Thüren der Feuerungen aufgerissen werden, so dass die kalte Luft durch den nahezu weissglühenden Ofen streicht. Bemerkt ist noch dabei, dass bisher gewöhnliche Scharmottesteine zunächst gesprungen, dann in kleine Theilchen zerfallen und schliesslich die ganzen Züge nach einiger Zeit eingestürzt sind. Jedem Fabrikanten ist nun klar, dass er zu diesen Steinen, die einen solchen Temperaturwechsel auszuhalten haben, nur eine Masse verarbeiten kann, die ein ausserordentlich grobes Gefüge besitzt, damit die Steine nicht springen. Um einen möglichst widerstandsfähigen Stein herzustellen, muss er darauf bedacht sein, einen Bindethon zu verwenden, der einen hohen Zusatz von Scharmotte in grober Form verträgt. Da nun die früh dichtbrennenden und auch früher weich werdenden, plastischen Thone in der Regel ein hohes Bindevermögen besitzen, so wird er sich entschliessen müssen, einen derartigen Thon zu verwenden. Er wird sich schon nach wenigen Wochen überzeugen können, dass die Steine sich gut bewähren. Es ist der aus etwa 3 Th. Thon und 7 Th. Scharmotte in grober Körnung hergestellte Stein nach dem Brennen bei etwa Segerkegel 12 schon so fest und klingend geworden, trotz des groben Gefüges, dass er sich, ohne Schaden zu nehmen, bis an die Stätte transportiren lässt, an der er vermauert werden soll. Zweitens wirkt nach dem Vermauern während der Destillation im gedachten Falle der weichwerdende Thon insofern auf die Steinmasse günstig ein, als er die groben Scharmottekörner mehr zusammenhält. Der Stein wird also mechanisch fester, ohne dass in Folge der groben Körnung die Widerstandsfähigkeit der Steine leidet. Anders würden sich die Steine bei Verwendung eines später dichtbrennenden, nicht erweichenden Thones verhalten. Diese im Feuer bei höherer Temperatur nicht erweichende Materialien müssen auch naturgemäss ein geringes Bindevermögen aufweisen, so dass also bei Verwendung eines solchen Thones der Fabrikant schon gezwungen wäre, den Thongehalt zu erhöhen, wenn er nach dem Brennen bei etwa Segerkegel 12 bei Anwendung eines groben Kornes einen leidlich festen Stein erzielen will.

Herstellung von mit Gold verzierten einbrennbaren Abziehbildern. Nach Zierdruck-Anstalt Lindenruh (D. R. P. Nr. 118657) werden diese mit Gold verzierten einbrenn-

baren Collodiumhaut-Abziehbilder in der Weise hergestellt, dass die mit den keramischen Druckfarben versehenen Abziehbilder an denjenigen Stellen, welche mit Gold belegt werden sollen, eine Unterlage eines Gemisches aus Kienruss, Eisenroth und Wismuth erhalten, zum Zwecke, keramische Waaren in einem Brande mit Bunt- und Golddruck zu verzieren.

Herstellung eines dauernd plastisch bleibenden Modellirthons. Nach W. Knabe (D. R. P. Nr. 121 766) wird Modellirthon dadurch dauernd bildsam erhalten, dass er neben der bekannten Zumischung von Terpentin, Glycerin o. dgl. einen Zusatz von Vaseline oder vaselinreichen Petroleumrückständen erhält.

Cement.

Den Verhandlungen des Vereins deutscher Portland-Cement-Fabrikanten[1]) seien folgende Angaben entnommen:

Schott berichtet, dass Cementproben von 82 Fabriken, dem Handel entnommen, untersucht wurden. Nur 4 Proben hatten ein niedrigeres spec. Gewicht wie 3,1. Verbrauch von übermangansaurem Kalium haben 5 Cemente von Fabriken, die dem Verein angehören, in etwas grösserem Maasse gezeigt als die Grenzwerthe nach Fresenius, von 2,7 mg. Ein Cement hat 5, einer 4,18, einer 3,17, einer 3,34 gezeigt. Das sind also meist ganz unerhebliche Abweichungen, die höchste Abweichung zeigte ein Cement mit 6,86, von dem bekannt ist, dass er aus Hochofenschlacke mit gemahlenem Kalkstein als wirklicher Portlandcement fabricirt wird. Eine weitere Untersuchung dieses Cementes nach einer neuen Methode (S. 362) hat gezeigt, dass dieser Cement keine beigemischte Hochofenschlacke enthält, sondern nur etwas leichtere Theile, die durch die Analyse als Gyps und Kohlenreste nachzuweisen waren, aber nicht aus Hochofenschlacke bestanden. Der als Grenzwerth vorgeschriebene Magnesiagehalt von 3 Proc. wurde von keinem Cement erreicht. Der höchste Magnesiagehalt, der sich gezeigt hat, war 2,33 Proc. Bezüglich der Festigkeit ist zu bemerken, dass sämmtliche Cemente eine ganz bedeutende Verbesserung, höhere Zahlen zeigten im Durchschnitt als im vorigen Jahre.

Nach Meyer erfordert Cement, welcher im rotirenden Ofen mit reducirender Flamme gebrannt wurde, sehr hohen Chamäleonverbrauch. Das Verhalten des Cementes sonst ist dabei ein durchaus normales. Ein solcher Cement unterscheidet sich von einem mit Schlacke versetzten dadurch, dass der Chamäleonverbrauch fast ganz gleich bleibt, ob man ihn bestimmt im Siebfeinen oder Siebgroben, in den specifisch leichten oder specifisch schweren Theilen.

Entschieden tritt der Verein auf gegen den Unfug, dass mit gepulverter Schlacke vermischter Cement als Portlandcement in den Handel gebracht wird; es kommen selbst Mischungen mit 66 Proc. Schlacke vor. Ein als Portlandcement geliefertes Gemenge

---

1) Für gef. Einsendung durch den Vorsitzenden, Herrn Dr. Schott, dankt der Verf.

enthielt 60 Proc. Schlackenmehl und 9 Proc. Gyps. Zur Nachweisung solcher Verfälschungen [1]) hat nun F. W. Fresenius folgendes Verfahren ausgearbeitet:

I. Methoden der Untersuchung.

Ursprünglich bestand die Absicht, den Gehalt an Sulfid-Schwefel zu bestimmen, weil sich in dieser Hinsicht Schlacke und Portlandcement wesentlich unterscheiden. Der Versuch, die Menge des Sulfid-Schwefels durch Auflösen in Salzsäure und Auffangen des entwickelten Schwefelwasserstoffes in gewogenen Absorptionsapparaten zu ermitteln, gelang zwar bei Schlackenmehl so weit, dass übereinstimmende Werthe erzielt wurden, doch konnte in Mischungen von Portlandcement und Schlackenmehl die letzterem entsprechende Menge von Schwefelwasserstoff nicht frei gemacht werden, weil sich sofort die Einwirkung des aus dem Portlandcement gebildeten Eisenchlorids geltend machte und eine Abscheidung von Schwefel bewirkte. Da hierbei aber eine entsprechende Menge Eisenchlorür gebildet wird, so ging man dazu über, die Gesammtmenge reducirender Substanz zu bestimmen. Dies wurde mit dem Chamäleonverfahren erreicht, weil sowohl Schwefelwasserstoff als auch Eisenoxydulsalze auf übermangansaures Kali einwirken.

So lange es sich nur um die Entscheidung drehte, ob ein Cement einen geringen oder hohen Chamäleonverbrauch zeigt, genügte die ursprüngliche Form der Ausführung. Seit aber namentlich neuerdings Cemente mit sehr hohem Chamäleonverbrauch im Handel vielfach vorkommen, und zwar unter der Angabe, sie seien aus Schlackenmehl enthaltender Rohmischung erbrannt und hätten keinen nachträglichen Schlackenmehlzusatz erhalten, trat das Bedürfniss nach schärferer Präcision der Arbeitsvorschrift auf.

Es machte sich nämlich bei diesen Reductionswerthen der Umstand fühlbar, dass man in der alten Weise nicht rasch genug die Chamäleonlösung zufügen kann, so dass sehr leicht nicht unerhebliche Differenzen der Chamäleonwerthe erhalten werden. Dies würde zwar an sich belanglos sein, da ja unter allen Umständen ein hoher Chamäleonverbrauch festgestellt ist, trotzdem sind solche Schwankungen geeignet, die Methode an sich als unzuverlässig erscheinen zu lassen.

Es wurde deshalb zunächst versucht, eine schärfere Präcisirung des Arbeitsverfahrens der directen Titrirung auszubilden. Dies führte zwar zu etwas besserer Uebereinstimmung, trotzdem liess sich nicht erreichen, dass die Resultate ganz gleichmässig ausfielen, weil je nach dem Grade des Umschüttelns, der Temperatur u. s. w. die Aufschliessung des Cementes verschieden rasch verläuft und so der Verbrauch an Chamäleonlösung je nach der Raschheit des Arbeitens, der Dauer der Einwirkung u. s. w. verschieden gefunden wird.

Aus diesem Grunde wurde dann, angeregt durch W. A. Hoffmann, welcher eine Zeit lang im dortigen Laboratorium sich mit Cementuntersuchungen beschäftigte, versucht, ob nicht dadurch eine grössere Gleichmässigkeit erzielt werden könnte, dass man von vornherein einen Ueberschuss der Chamäleonlösung zufügte, eine Zeit lang stehen liess und dann zurücktitrirte.

Diese Versuche führten zu folgender

Vorschrift für die Ueberschussmethode.

1 g des völlig durch das 5000-Maschensieb gehenden Cementes wird in einem trockenen Erlenmeyerkolben mit 30 cc Wasser aufgeschlämmt. Man fügt 150 cc einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,12) und 2 Vol. Wasser hinzu und lässt sofort 20 cc der Chamäleonlösung (5 g im Liter) zufliessen. Tritt binnen Kurzem Entfärbung ein, so gibt man noch weitere 20 cc Chamäleonlösung zu und

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1900), Bd. 1, S. 776.

wiederholt dies ev. so lange, bis dauernde Rothfärbung zu beobachten ist. Unter zeitweiligem Umschütteln lässt man 5 Minuten stehen und titrirt dann mit einer Lösung von Mohr'schem Salz (66 g im Liter) bis zur vollständigen Entfärbung. Darauf gibt man wieder Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zu. Die Chamäleonlösung und die Lösung des Mohr'schen Salzes können aufbewahrt werden, nur muss jedesmal vor Gebrauch das gegenseitige Verhältniss festgestellt werden. Ausserdem ist jedesmal vor Gebrauch eine Urprüfung der Chamäleonlösung vorzunehmen, wozu man am besten eine frisch abgewogene Menge Mohr'schen Salzes (etwa 1,4 g) benutzt.

Dass man mit Hilfe dieser Methode von den oben erwähnten Einflüssen des rascheren oder langsameren Arbeitens, oder des verschieden langen Stehenlassens unabhängig ist, ergeben folgende Versuche:

1 g Cement verbrauchte Milligramme übermangansaures Kali, wenn nach dem Chamäleonzusatz

5 Minuten geschüttelt ward	45,41
das Kölbchen 5 Minuten ruhig stand	49,76
" " 10 " " "	49,11
das Kölbchen unter zeitweiligem Schütteln 10 Minuten stand	51,17

Da sich ergab, dass manche Cementproben beim Glühen eine starke Abnahme ihres Reductionsvermögens zeigten, so wurde in vielen Fällen auch dieser Werth nach dem Glühen festgestellt.

Die Verhältnisse des Brennprocesses in dem rotirenden Ofen sind denen im Ring-, Schacht- oder Etagenofen gegenüber etwas abweichende und könnten ev. leichter zu einer Reductionswirkung des Productes führen. Es war dabei möglich, dass etwa eine solche auftreten könnte, ohne dass Schlackenmehl zugesetzt würde, deshalb erschien es wichtig, die früher fallen gelassene Idee der Bestimmung des Sulfid-Schwefels nochmals wieder aufzunehmen.

Versetzt man fein gepulverten Cement mit einer Mischung von Salzsäure und arseniger Säure, so gelingt es, den sich aus dem Sulfid-Schwefel entwickelten Schwefelwasserstoff direct auf das Arsen wirken zu lassen, so dass nahezu aller Sulfid-Schwefel als Schwefelarsen abgeschieden wird[1]). Filtrirt man ab, so kann im Filtrat der Ueberschuss der arsenigen Säure bestimmt werden.

Dies gelingt in Mischungen von Cement und Schlackenmehl nicht durch directe Wägung des mit Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlages, weil letzterer immer einen durch die Einwirkung des Eisenchlorids bewirkten Schwefelüberschuss enthält.

Es wurde deshalb zur Bestimmung des Arsens eine Modifikation der von **Pattinson**[2]) angegebenen Methode benutzt.

Vorschrift zur Bestimmung des Sulfid-Schwefels im Cement.

Erfordernisse: 1. Eine Lösung von **arseniger Säure**, enthaltend im Liter 3 g As_2O_3 und 300 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,12.

2. $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

Ausführung: 5 g Cement bez. 3 g Schlackenmehl, bei Untersuchung von solchem, werden in einer Stöpselflasche mit 100 cc der Lösung von arseniger Säure versetzt und 12 Stunden damit stehen gelassen. Hierauf spült man den ganzen Inhalt der Flasche in einen 500 cc-Kolben über, füllt mit destillirtem Wasser zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtrirt. In 250 cc des Filtrates fällt man das noch darin befindliche Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus, filtrirt das Schwefelarsen im Hahntrichter ab und wäscht es mit Schwefelwasserstoff gut aus.

---

1) Man kann hierbei schon nach dem äusseren Ansehen sofort beurtheilen, ob viel oder wenig Sulfid-Schwefel vorhanden ist.

2) J. Chemical 17, 211; Z. anal. 39, 711.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird im Trichter (bei geschlossenem Hahn) in Ammoniak gelöst und das Filter gut ausgewaschen. Lösung und Waschwasser dampft man in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den verbleibenden Rückstand auf dem Sandbad mehrere Stunden mit 10 cc concentrirter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkel, Nebel von Schwefelsäuredämpfen steigen auf und die Erhitzung ist beendigt, wenn sicher keine schweflige Säure mehr entwickelt wird.

Hierauf lässt man erkalten, giesst die Lösung in kaltes Wasser und dampft alsdann wieder auf etwa 30 cc ein. Die braunschwarze organische Substanz ballt sich hierbei in Flocken zusammen, die nach dem Erkalten abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Das klare Filtrat wird mit festem Natriumcarbonat nahezu, jedoch nicht vollständig neutralisirt und dann mit 30 cc einer kalt gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, das zuvor mit kaltem Wasser ausgedeckt war, versetzt. Jetzt wird noch Stärkekleister zugegeben und mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur eben eintretenden Blaufärbung titrirt. Man findet so diejenige Menge arseniger Säure, die nicht zur Bindung des Sulfid-Schwefels verbraucht war; die Differenz gegen die angewandte Menge entspricht also dem Sulfid-Schwefel selbst. 1 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 0,00495 g As_2O_3.

Beispiel der Berechnung der Resultate.

50 cc der Lösung von arseniger Säure entsprechen 30,30 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

Angewandt 5,0035 g Cement.

Zum Titriren am Schluss verbraucht 23,50 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung:

Verbrauchte As_2O_3 = 6,80 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

Da nur 250 cc der ursprünglichen 500 cc verarbeitet wurden, so ist diese Zahl zu verdoppeln, also 13,60 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. 4 J entsprechen 1 As_2O_3, also auch 3 S; folglich entspricht 1 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung 0,0024 g Schwefel. Hiernach ergibt sich der Procentgehalt:

$$\frac{13,60 \times 0,0024 \times 100}{5,0035} = 0,652 \text{ Proc. S.}$$

Als Belege für die Richtigkeit der Methode mögen folgende Beispiele dienen:

A. Die Bestimmung der arsenigen Säure,

B. Die Bestimmung des Sulfid-Schwefels in einem Gemisch von Portlandcement und Schlackensand in bestimmtem Verhältniss und von bekanntem Gehalt der Gemengtheile an Sulfid-Schwefel.

A. Bestimmung der arsenigen Säure.

Angewandt 0,1500 g As_2O_3, gefunden 0,1511 g As_2O_3.

B. Analyse einer Mischung von Cement und Schlackensand.

3,0075 g Schlackensand, enthaltend	1,629	Proc.	S.
und 3,0310 g Cement, enthaltend . .	0,062	„	„
wurden gemischt; die Mischung enthielt	0,842	„	„
gefunden wurden	0,776	„	„

Neben diesen Ausgestaltungen der Bestimmung des Reductionswerthes, bez. Sulfid-Schwefels, sind zu verschiedenen Zeiten Versuche angestellt worden, die Verschiedenheit des spec. Gewichts zu benutzen, um eine Trennung des Schlackenmehls vom Portlandcement herbeizuführen.

Dieselben haben bereits zu einem praktisch verwendbaren und bei den unten mitgetheilten Untersuchungen thatsächlich benutzten Verfahren geführt. Dasselbe ist aber noch nicht so abgeschlossen, dass es sich in seiner gegenwärtigen Form zur Veröffentlichung eignet.

In Bezug auf die Art des Glühens bei der Ermittelung des Glühverlustes, bez. dem Ausglühen für die Bestimmung des spec. Gewichtes seien nachstehende Versuche mitgetheilt:

		Cement A	Cement B	Schwachbrand
1.	Glühverlust, bestimmt durch 1stündiges Glühen von 10 g Substanz in bedeckter Platinschale über dem Maste-Brenner .	1,32 Proc.	0,96 Proc.	3,36 Proc.
2.	Die wie unter 1 geglühte Substanz erlitt bei 1stündigem Erhitzen von 10 g in der Muffel auf Hellrothglut einen Glühverlust von	0,07 „	0,10 „	0,21 „
3.	Die wie unter 1 geglühte Substanz erlitt beim 1/2stündigen Glühen von 10 g im Platintiegel vor dem Gebläse einen Glühverlust von	0,12 „	0,14 „	0,24 „
4.	Spec. Gewicht der wie unter 1 geglühten Substanz	3,210	3,199	3,155
5.	Spec. Gewicht des während einer Stunde in der Muffel bei Hellrothglut ausgeglühten Cements	3,189	3,195	3,174
6.	Spec. Gewicht der wie unter 3 ausgeglühten Substanz	3,207	3,219	3,165

Es ergibt sich, dass ein nennenswerther Unterschied in den Resultaten bei den verschiedenen Arten des Glühens nicht vorliegt.

Ueber die älteren Versuche, in wie weit sich aus Thon und Kalk erbrannter Portlandcement von aus Schlackenmehl enthaltender Rohmischung erbranntem unterscheidet, und ob letzterer sich von Cement, dem nach dem Brennen Schlackenmehl zugesetzt ist, unterscheidet, wurde bereits in den Jahren 1892 und 1893 berichtet. Daraus folgt, dass, auch wenn Schlackenmehl bei der Rohmischung zugesetzt wurde, der Chamäleonverbrauch der so versuchsweise erbrannten Cemente die bisherigen Normen nicht wesentlich überstieg und dass es in manchen Fällen möglich war, wenn ein hoher Chamäleonverbrauch constatirt wurde, auch durch Schlämmen mit Petroleum zwei in diesem Punkte erheblich verschiedene Antheile zu erhalten.

Weiterhin wurden seiner Zeit Versuche über eine Reihe von Cementen angestellt, welche angeblich nach dem Pat. 82210 hergestellt sein sollten. Auch diese Versuche berechtigen zu dem Schlusse, dass eine schlackenhaltige Rohmischung bei dem üblichen Brennverfahren keinen abnormen Chamäleonverbrauch bedingt und dass hohe Chamäleonwerthe auf nachträglichen Schlackenmehlzusatz schliessen lassen.

Neuerdings hat Fresenius wiederholt Gelegenheit gehabt, Cemente, welche angeblich aus Schlackenmehl enthaltenden Rohmischungen erbrannt waren, zu untersuchen und dabei so auffallend hohe Werthe für den Chamäleonverbrauch gefunden, dass er nach obigen Erfahrungen nicht anstand, diese Producte als nachträglich mit Schlackenmehl vermischte zu bezeichnen.

Um jedoch eine noch sicherere Grundlage zu gewinnen, wurde Klinker verschiedener Fabriken, welche aus schlackenmehlhaltiger Rohmischung Cement brennen, untersucht.

Dabei ergab sich, dass ein solcher Klinker, der im rotirenden Ofen gebrannt war, einen relativ sehr hohen Chamäleonverbrauch zeigte. Es gab dies den Anlass dazu, andere im Drehofen gebrannte Cemente gleichfalls zu untersuchen und die Methode der Sulfidschwefelbestimmung auszubilden.

Die Ergebnisse dieser verschiedenen Untersuchungen sind in Tabelle S. 366 und S. 367 zusammengestellt.

			Spec. Gewicht ungeglüht	Spec. Gewicht geglüht	Glühverlust Proc.
1.	A.	Handelswaare	2,934	3,063	3,74
2.	A.	Handelswaare	3,003	3,078	2,14
3.	A.	Handelswaare	2,976	3,110	2,21
4.	B.	Handelswaare	2,850	3,018	7,86
5.	C.	Handelswaare	2,968	3,085	1,73
6.	C.	Handelswaare	2,916	2,955	4,65
7.	D.	Handelswaare	2,994	3,106	2,07
8.	E.	Handelswaare	3,042	3,158	1,88
9.	E.	Handelswaare	2,986	3,003	1,58
10.	E.	Klinker (Drehofen)	3,175	3,190	—0,53 [1] —0,49
11.	F.	Klinker	3,135	3,145	0,19
12.	F.	Handelswaare	3,013	3,078	2,94
13.	F.	Handelswaare			
14.	G.	Klinker (Etagenofen)	3,144	3,141	0,17
15.	G.	Drehofen	3,060	3,078	0,99
16.	G.	Drehofen			
17.	H.	Drehofen			0,55
18.	I.	Drehofen			
19.	K.	Drehofen			
20.	L.	Drehofen			
21.	M.	Schlackenmehl			
22.	N.	Schlackenmehl			
23.	O.		3,060	3,155	2,80

1) Glühverlust. Die Substanz erleidet beim Glühen über dem Bunsenbrenner 10 Minuten 0,53 Proc., nach 20 Minuten 0,49 Proc.

Laufende Nummer obiger Tabelle	Cement 2	
Bei dem Versuch der Scheidung nach dem spec. Gewicht werden erhalten:	Zwei im spec. Gewicht verschiedene Theile	
Die Analyse ergab	leichterer Theil	schwererer Theil
Kieselsäure	22,88	22,01
Eisenoxyd und Thonerde	13,02	11,98
Kalk	47,44	56,72
Sulfid-Schwefel	1,484	0,461
Bei einem Schlämmversuch mit Petroleum ergab sich der Chamäleonverbrauch (directe Titration)		

Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 g — $^1/_{10}$ cc Normalsäure	Chamäleonverbrauch 1 g Cement verbraucht mg übermangansaures Kali					Sulfid-Schwefel
	direct		geglüht			
	alte Methode der Titrirung	Ueberschussmethode	unbestimmte Zeit, alte Methode der Titrirung	Ueberschussmethode 1 Stunde geglüht	Ueberschussmethode 2 Stunden geglüht	Proc.
4,37	38,25	55,77	28,30	23,08	15,31	0,719
6,15	30,49	50,38	25,44	15,68	11,73	0,660
3,00	29,78	62,56	9,74	11,29	8,58	0,814
5,27	20,87	30,48	5,09	7,54	4,10	0,323
5,80		29,15		9,09		0,401
4,17	22,70	32,52	19,51	10,34	5,78	0,477
5,21	16,61	19,96	10,25	6,23	2,52	0,236
5,78	9,72	26,44	0,99	0,67		0,198
5,55		40,93		4,79		
3,17		34,84		0,77		0,381
3,06	0,10	0				0,034
4,98		6,94		0,43		0,053
		11,03				0,121
2,88	1,38	5,10				0,140
2,30		1,03				0,082
		4,87				0,053
1,88		12,58		0,59		0,096
		1,95				0,057
		1,38				0,005
		0,45				0,082
		134,17				1,700
		134,25		92,67		1,629
	1,97	1,99				0,062

keinen Verlust, sondern eine Gewichtszunahme. Dieselbe betrug im Mittel: Nach

Cement 3		Klinker 10	Klinker 11	Cement 8	
Zwei im spec. Gewicht verschiedene Theile		Nur Spuren leichterer Antheile	Keine leichteren Antheile		
leichterer Theil	schwererer Theil				
24,95 13,02 49,59 1,553	21,81 14,08 55,82 0,602			im Rückstand	im abgeschlämmten Theil
				5,89	8,02

Zu denselben ist Folgendes zu bemerken:

Die Nr. 1 bis 13 stammen aus Fabriken, welche schlackenmehlhaltiges Rohmaterial verarbeiten.

Bei zwei der Fabriken, A., B., ist ein nachträglicher Schlackenmehlzusatz nachgewiesen.

Bei den Fabriken C., D. und E. besteht in dieser Hinsicht ein gewisser Verdacht (ev. könnte es sich auch nur um Anwendung einer nicht innigen Mischung des Rohmaterials handeln).

Fabrik F. brennt sicher in inniger Mischung und ohne nachträglichen Zusatz.

Die Cemente 10 und 11 sind als Klinker geliefert, so dass auch bei 10 ein nachträglicher Schlackenmehlzusatz ausgeschlossen ist. Cement 10 ist im rotirenden Ofen erbrannt.

Da die Ergebnisse von 10 eigenartige sind, so wurde eine Anzahl von Cementen, die im rotirenden Ofen erbrannt sind, untersucht, und zwar sind

14, 15 und 16 normale Cemente einer Fabrik G., also gleiche Rohmischung, 14 im Dietzsch'schen Etagenofen, 15 und 16 im rotirenden Ofen gebrannt;

17, 18, 19 und 20 sind gleichfalls im rotirenden Ofen gebrannte Cemente, und zwar von den Fabriken H., I., K. und L.;

21 und 22 sind zwei Schlackensande;

23 ist ein normaler Cement, der zur Prüfung der Ueberschussmethode für den Chamäleonverbrauch und der Sulfidschwefel-Bestimmungsmethode beliebig aus einer grösseren Reihe früher untersuchter normaler Cemente herausgegriffen war.

Bei der Betrachtung der einzelnen Werthe muss hervorgehoben werden, dass nur die Cemente 14 und 23 sowohl nach Rohmaterial als Brennweise den Cementen entsprechen, deren Untersuchung früher zur Aufstellung der Grenzwerthe führte.

Es lagen zu geringe Substanzmengen vor, um mit allen im rotirenden Ofen erbrannten Cementen Bestimmungen des spec. Gewichts vor und nach dem Glühen auszuführen. Dies müsste aber erst geschehen, ehe man die einzige bei Nr. 15 gefundene Abweichung eines nicht schlackenhaltigen Cementes von dem Grenzwerth 3,12 für geglühte Cemente richtig beurtheilen kann, d. h. ehe man entscheiden kann, ob im rotirenden Ofen durchweg weniger scharf gesinterte Cemente erhalten werden, oder ob hier nur ein vereinzelter Fall vorliegt. Desgleichen lässt sich der bei Cement 12 gefundene, ebenfalls unter der Grenze 3,12 liegende Werth des geglühten Cementes nicht ohne Weiteres benutzen, um daraus allgemeine Schlüsse über das spec. Gewicht wirklicher Portlandcemente aus schlackenhaltigen Rohmischungen zu ziehen.

Man wird deshalb bei diesen beiden Categorien von Cementen bei der Beurtheilung auf Grund des spec. Gewichtes eine gewisse Reserve beobachten müssen, ohne deshalb doch ganz auf dieses Kriterium zu verzichten.

So will Fresenius darauf hinweisen, dass hinsichtlich des spec. Gewichtes im ungeglühten Zustande keiner der Werthe 11, 12, 14, 15 und 23 unter der Grenze liegt, während von den 10 ersten Cementen, ausser dem Klinker 10, nur die Nr. 2 und 8 die Grenze wirklich erreichen.

In Bezug auf die Alkalinität der Wasserlösung ist auch bei den Cementen, die als stark schlackenmehlhaltig anzusehen sind, nichts Abnormes zu bemerken. Auch der Glühverlust gibt jedenfalls kein allgemeines Kriterium ab. Auffallend ist bei dem einen Cement 4 der hohe Glühverlust, dessen Ursache aber nicht speciell näher aufgeklärt wurde.

Bei dem im rotirenden Ofen erhaltenen Klinker 10 trat auffallender Weise eine Gewichtszunahme beim Glühen auf. Ob dieselbe auf einen Eisenoxydulgehalt zurückgeführt werden kann, muss dahingestellt bleiben. Für die Möglichkeit eines solchen spricht der Umstand, dass der betreffende Drehofen eine Kohlenstaubfeuerung hat, und dieser Kohlenstaub gerade mit dem fast fertigen Cement zusammentrifft, wodurch sehr wohl eine Reduction zu Eisenoxydul eintreten könnte.

Dass man mit dieser Möglichkeit beim Drehofen rechnen muss, dafür spricht das Verhalten des Cementes 17 gegenüber der Chamäleonlösung, denn derselbe zeigt bei der Ueberschussmethode einen verhältnissmässig hohen Reductionswerth, obgleich er nur einen niedrigen Sulfid-Schwefelgehalt aufweist.

Hinsichtlich des Chamäleonverbrauchs ist zu bemerken, dass offenbar die Ueberschussmethode etwas höhere Werthe liefert, als die alte directe Titration, dass aber doch zwischen der ersten Gruppe von Cementen 1 bis 10 und der zweiten 11 bis 20 sowie 23 ein sehr deutlicher Unterschied vorhanden ist. Diesem geht parallel der Unterschied in dem Gehalt an Sulfid-Schwefel.

Die beiden Gruppen von Cementen unterscheiden sich etwa so, dass man sagen darf, 1 bis 10 zeigt Permanganatverbrauche von nahezu 20 und weit darüber, sowie einen Sulfid-Schwefelgehalt von etwa 0,2 bis 0,8; 11 bis 18 und 21 haben auch nach der Ueberschussmethode höchstens 12 mg Permanganatverbrauch und dabei nicht mehr als 0,15 Proc. Sulfid-Schwefel.

Es ist nicht möglich, zu entscheiden, ob der Klinker 10 ein Portlandcement im Sinne der Definition des Portlandcement-Fabrikantenvereins ist, ob er speciell aus einer innigen Mischung kalk- und thonhaltiger Rohmaterialien erbrannt ist, sicher ist, dass dieser Cement und die beiden der gleichen Fabrik entstammenden Cemente 8 und 9 durchaus verschieden von den ebenfalls aus Kalk und Hochofenschlacke erbrannten Cementen 11, 12 und 13 sind.

So lange diese Verhältnisse nicht geklärt sind, lässt sich auf die bis jetzt besprochenen Bestimmungen hin allein noch nicht behaupten, ein vorliegendes Product sei kein Portlandcement, wenn es auch einen hohen Chamäleonverbrauch und hohen Gehalt an Sulfid-Schwefel hat; wohl kann es dadurch als zu der Gruppe 1 bis 10 gehörend charakterisirt werden.

Kann man dann aber den Nachweis erbringen, dass es aus specifisch verschieden schweren Antheilen besteht, welche sich ausserdem noch durch verschiedene Zusammensetzung und verschiedenen Gehalt an Sulfid-Schwefel unterscheiden, so darf man den Beweis eines nachträglichen Zusatzes unaufgeschlossener Schlacke wohl als erbracht ansehen.

Die wenigen in Tabelle S. 366 und 367 aufgeführten Beispiele zeigen das ebenso, wie es aus den älteren Versuchen hervorgeht. Darnach empfiehlt es sich, falls ein Cement vorliegt, der einen hohen Chamäleonverbrauch zeigt, entweder zunächst noch eine Bestimmung des Sulfid-Schwefels zu machen, oder auch sofort zu einer Trennung nach dem spec. Gewicht und Untersuchung der verschieden schweren Antheile überzugehen. Man wird dann in der Regel den Beweis eines nachträglichen Schlackenmehlzusatzes erbringen können, falls ein solcher thatsächlich stattgefunden hat.

Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel. R. **Dyckerhoff** berichtet über den Bericht der Commission zur Ermittelung über die Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel und über die Meerwasserversuche auf Sylt; hier möge nur die Versuchsreihe von 1896 angegeben werden (Tabelle S. 370 u. 371). Bei diesen Cementen mit verschiedenem Kalk- und Thonerde- und Kieselsäuregehalt zeigt sich, dass die Festigkeit der Proben bis jetzt 4 Jahre lang im Meere ständig zugenommen hat. Einzelne magere Mörtel sind etwas durch den starken Wogenprall angegriffen. Die Roman- und Puzzolan-Cemente zeigen auch bis jetzt eine Zunahme der Festigkeit, waren aber ihrer geringen Festigkeit entsprechend mechanisch mehr angegriffen und die mageren Mörtel so weit verschlissen, dass sie nicht prüfungsfähig waren. Wenn bei einem Bindemittel 4 Jahre lang die Festigkeit einen ständigen Fortgang zeigt, und wenn der betreffende Mörtel der mechanischen Wirkung des Meeres so lange widersteht, ist

Seewasser-Versuche auf Sylt vom Jahre 1896.

Festigkeitsergebnisse.

Bindemittel	Mörtel	Erhärtet in	Zugfestigkeit k/1 qc					Druckfestigkeit k/1 qc				
			7 Tage	28 Tage	90 Tage	2 Jahre	4 Jahre	7 Tage	28 Tage	90 Tage	2 Jahre	4 Jahre
Portland-Cement A	Cement 1 : Sand 1, eingeschl.	Süssw.	33,0	38,1	43,3	48,6	50,2	251,6	367,0	494,0	590,3	721,4
		Seew.	32,1	34,7	36,2	39,0	40,7	236,3	325,0	397,3	294,5	—
	„ 1 : „ 2 „	Süssw.	20,6	26,3	29,6	34,7	38,1	160,3	226,1	310,7	404,1	441,3
		Seew.	18,6	19,9	24,2	25,7	28,1	149,0	177,6	248,5	273,1	250,0
	„ 1 : „ 4 „	Süssw.	9,0	12,5	15,9	20,1	13,9	48,0	76,1	98,3	147,1	154,6
		Seew.	5,0	9,2	14,5	—[1])	—[1])	33,0	52,0	78,2	86,1	90,7
	„ 1 : „ 1, eingefüllt	Süssw.	16,3	29,6	39,5	42,4	43,3	123,1	198,5	340,3	149,8	532,7
		Seew.	17,1	24,4	33,0	33,5	47,5	112,3	172,5	247,2	—[1])	—[1])
Portland-Cement B	Cement 1 : Sand 1, eingeschl.	Süssw.	23,9	28,5	38,6	41,8	44,5	200,6	310,6	426,3	527,0	559,3
		Seew.	23,6	29,0	30,7	36,7	—[1])	177,3	276,3	310,5	—[1])	—[1])
	„ 1 : „ 2 „	Süssw.	18,4	22,0	24,3	32,3	30,6	136,5	196,3	259,3	313,8	336,1
		Seew.	12,8	16,9	18,1	—[1])	—[1])	119,8	167,0	192,8	177,0	172,0
	„ 1 : „ 4 „	Süssw.	6,9	9,4	12,7	17,5	18,5	80,8	51,1	80,1	128,5	119,2
		Seew.	2,9	7,2	11,6	—[1])	—[1])	30,6	42,8	52,0	62,5	68,3
	„ 1 : „ 1, eingefüllt	Süssw.	13,4	21,8	26,1	34,5	36,1	138,0	243,5	339,3	418,8	478,0
		Seew.	13,4	20,1	24,8	29,7	31,5	114,1	170,0	223,3	214,0	286,9

Roman-Cement R	Cement 1 : Sand 1, eingeschl.	Süssw.	8,2	14,8	22,5	25,7	21,3	36,3	92,0	146,1	206,3	196,7
		Seew.	6,4	16,6	20,4	19,5	27,0	35,6	81,8	106,3	106,1	96,0
	„ 1 : „ 2 „	Süssw.	2,6	8,1	13,2	18,2	19,3	11,8	41,8	64,5	86,1	90,3
		Seew.	2,9	9,1	11,6	12,5	13,6	11,6	35,0	40,8	— 2)	— 2)
	„ 1 : „ 4 „	Süssw.	—	3,9	5,9	8,7	7,8	2,5	12,0	21,0	25,3	27,3
		Seew.	—	3,9	4,7	1,9	mürbe	2,3	10,1	4,2 3)	— 2)	— 2)
	„ 1 : „ 1, eingefüllt	Süssw.	2,9	7,7	13,9	17,8	18,6	10,6	31,6	68,8	97,1	99,6
		Seew.	1,6	9,0	14,8	15,5	11,5	12,0	27,1	44,8	43,8	— 2)
Puzzolan-Cement P	Cement 1 : Sand 1, eingeschl.	Süssw.	13,3	19,4	21,4	27,3	25,2	59,8	103,5	119,6	159,1	165,7
		Seew.	11,8	19,7	21,3	23,0	25,7	58,8	106,8	109,5	136,6	149,0
	„ 1 : „ 2 „	Süssw.	6,1	11,7	16,4	18,8	20,6	34,8	57,5	61,8	88,6	94,0
		Seew.	6,6	12,7	15,1	15,7	16,2	31,6	55,2	55,1 4)	68,5 4)	—
	„ 1 : „ 4 „	Süssw.	1,6	4,1	7,1	11,2	10,9	10,0	23,0	25,0	54,6	34,5
		Seew.	1,5	7,1	8,3	4,2	— 2)	7,6	17,3	17,0 4)	24,0 4)	— 2)
	„ 1 : „ 1, eingefüllt	Süssw.	6,4	16,1	21,9	25,5	28,8	29,0	60,8	68,6	103,1	115,0
		Seew.	4,7	11,4	22,4	— 1)	— 1)	29,8	52,3	65,3	80,6	— 2)
Trass T	Trass 1 : Kalk 1 : Sand 1, eingeschl.	Süssw.	3,5	11,3	18,4	24,0	26,2	13,0	70,8	125,0	147,0	150,8
		Seew.	1,0	11,5	18,3	— 2)	— 2)	7,0	39,5	91,6	— 2)	— 2)
	„ 1 : „ 2 : „ 3 „	Süssw.	unt. 1	7,3	14,3	19,8	25,4	9,8	41,5	85,0	127,5	130,7
		Seew.	unt. 1	4,4	10,3	— 2)	— 2)	9,2 5)	33,3	30,1 6)	— 2)	— 2)
	„ 1 : „ 1 : „ 3 „	Süssw.	unt. 1	6,4	12,8	15,0	16,0	3,0	38,5	70,5	89,6	95,4
		Seew.	unt. 1	5,7	10,3	— 2)	— 2)	—	25,6	verschl.	— 2)	— 2)
	„ 1 : „ 1 : „ 1, eingefüllt	Süssw.	1,1	9,4	15,1	19,2	19,8	—	22,8	61,3	67,5	72,7
		Seew.	unt. 1 7)	—	11,2	— 2)	— 2)	—	22,3	33,2	— 2)	— 2)

1) Fortgetrieben.
2) Verschlissen und nicht mehr prüfungsfähig.
3) Die Kanten stark verschlissen.
4) Kanten etwas verschlissen.
5) Widersteht nach 7 Tagen nicht dem mechan. Angriff der See.
6) An den Kanten aufgetrieben. (Im Laboratorium.)
7) Im Seewasser nach 6 Stdn. Risse, im Süsswasser keine Risse.
8) Nach dem abgekürzten Programm.

anzunehmen, dass derselbe auch auf die Dauer widerstehen wird. Der Cementkalkmörtel des Cements A hat im Seewasser an Festigkeit ständig zugenommen, und zwar ist der Mörtel 1 Cement : 4 Sand : $^1/_4$ Kalk höher in der Festigkeit wie Cement ohne Kalk. Der Cementkalkmörtel des Cements B ist nach einem halben Jahr bereits zerstört. — Es scheint, dass durch den Erhärtungsvorgang im Seewasser eine chemische Verbindung an der Oberfläche entsteht, wodurch der Mörtel mit der Zeit verdichtet wird, so dass das Seewasser dann nicht mehr eindringen kann. Es ist noch zu erwähnen, dass Cementkalkmörtel, nach dem Normenverfahren zubereitet, im Meerwasser angegriffen wurden, dagegen stärker bearbeitet, so dass die Mörtel dann dichter waren, im Seewasser ausgehalten haben. Dyckerhoff will damit nicht sagen, man solle Cementkalkmörtel zu Seebauten verwenden; denn so stark und innig wird Niemand in der Praxis den Mörtel zubereiten, wie bei den fraglichen Proben geschehen ist. Aber er möchte bei dieser Gelegenheit noch einmal auf die Cementkalkmörtel zurückkommen. Man sollte darauf hinwirken, dass Cementkalkmörtel noch mehr in Aufnahme kommen, denn diese so vortrefflichen, billigen und in jeder Beziehung guten Mörtel geben für Süsswasserbauten und für Luftbauten sehr gute Resultate. — Nach früheren Versuchen hat der Mörtel im Wasser an Festigkeit immer zugenommen. Daraufhin hat man in Frankfurt a. M. die Brücke am Centralbahnhof mit Cementkalkmörtel fundirt. Ebenso sind schon in den 80er Jahren bei der Mainkanalisation, bei verschiedenen Fundamentirungen unter Wasser im Elsass, bei Tunnelbauten u. s. w. Cementkalkmörtel mit bestem Erfolg verwandt worden. Auch aus den Versuchen auf Sylt ersieht man, dass die Cementkalkmörtel unter Wasser dauernd (jetzt bis zu 6 Jahren) an Festigkeit zugenommen haben. Hiernach kann Niemand mehr bezweifeln, dass sich Cementkalkmörtel unter Wasser bewähren. Die mageren Cementmörtel werden bekanntlich durch Zuschläge von feinpulverigen Stoffen verbessert, so auch durch Kalkzuschlag. Trass, magerem Mörtel zugesetzt, verbessert mehr wie andere feinpulverige Stoffe. Trass aber ist nicht überall zu bekommen, während Kalk fast überall zu haben ist. Goslich bemerkt, dass die Herstellung der Cementtrassmörtel in Sylt in der Hauptsache unternommen wurde in Folge einer Anregung von Michaëlis, welcher auf Grund theoretischer Betrachtungen sagte: In Portlandcement ist freier Kalk vorhanden, dieser freie Kalk wird von den Magnesiasalzen des Meerwassers viel stärker angegriffen, als die anderen Partien, welche bestehen aus Verbindungen zwischen Kieselsäure und Kalk oder Doppelverbindungen von Kieselsäure, Thonerde und Kalk. Deshalb muss man dem freien Kalk im Cement etwas bieten, wodurch er weniger angreifbar wird. Da bietet die verbindungsfähige Kieselsäure, welche im Trass vorhanden ist, ein passendes Mittel, um den freien Kalk im Cement weniger angreifbar zu machen. Das waren die Erwägungen, welche dazu führten, auf Sylt die Versuche mit Cementtrassmörtel zu machen. Die Praxis sollte bestätigen, dass Cementtrassmörtel dem Seewasser gegenüber widerstandsfähiger

seien als reine Cementmörtel. Um diese Behauptung noch weiter zu erhärten, beschloss die ministerielle Seewassercommission zwei Cementsorten auszuwählen, welche verschiedenen Kalkgehalt hatten. Es wurde gewählt ein Cement A von 65,54 Proc. CaO und 6,24 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und Cement C von 63,29 Proc. CaO und 12,34 Proc. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Wenn die Erwägung von Michaëlis richtig war, so musste der Cement A, dadurch, dass man Trass zuschlägt, grössere Verbesserung erfahren, als der Cement C, denn er hat augenscheinlich einen viel grösseren Gehalt an freiem Kalk, wenn man das überhaupt zugibt, dass freier Kalk darin ist. Diese Versuche haben das nicht bestätigt. Die günstige Wirkung der Trasszuschläge im Seewasser macht sich aber auf den kalkarmen Cement C stärker geltend als auf den kalkreichen Cement A. Also scheinen diese theoretischen Erwägungen, auf Grund deren die Versuche gemacht worden sind, doch nicht zutreffend zu sein.

Normalsand. Sehr lebhaft wurde die Beschaffung von Normalsand besprochen. Der frühere Normalsand lieferte anscheinend um etwa 16 Proc. höhere Festigkeiten als der jetzige. Bekanntlich verwendet das Ausland meistentheils gemischtkörnigen Sand. Da nun diese gemischtkörnigen Sande eine sehr viel höhere Festigkeit geben, so ist dem unkundigen Käufer leicht der Glaube beizubringen, dass der ausländische Cement besser sei als deutscher. Ferner spricht für den gemischtkörnigen Normalsand die grössere Ausbeute, also die Verbilligung des Sandes. Man bekommt ungefähr noch einmal so viel, als man jetzt erzielt, aus dem Rohsand. Endlich ist auch die Annäherung an die in der Praxis verwandten Sandsorten, also an gewöhnlichen Mauersand, eine sehr viel grössere, als die unseres jetzigen feinkörnigen Products. — Um nun an das Ausland anzuschliessen, wurden die in Frankreich angewandten Kupferblechsiebe versucht. Dort werden gebraucht Siebe von 2 mm, 1 mm und $^1/_2$ mm Lochweite. Die Siebversuche bez. die Ausbeuten aus Rohsand lieferten uns gleichmässige Zahlen. Es blieben von 1000 g auf dem 2 mm Loch 80 g, auf dem 1 mm Loch 205, auf dem 0,5 mm Loch 325, und es fielen schliesslich durch 390 g. Es wurden dann von jeder Versuchsanstalt je 50 Proc. von Nummer 2 und 3 gemischt, untersucht und Hohlraumbestimmungen gemacht.

Zug- und Druckfestigkeit nach 28 Tagen.

		Preussischer Normalsand	Gemischtkörniger Normalsand
Königl. Versuchsanstalt	Zug	22,4	28,45
	Druck	237,5	296,8
Stern	Zug	22,1	26,4
	Druck	242,8	262,0
Züllchow	Zug	26,3	32,8
	Druck	317,0	408,0

Man sieht, dass die Zugfestigkeit bei allen drei Versuchsanstalten für gemischtkörnigen Normalsand 4 bis 6 k, also um 12 Proc. höher ist, ebenso ist die Druckfestigkeit von 20 bis 90 k höher, also ebenfalls um 12 Proc. — Bekanntlich ist der Sand der beste, welcher alle denkbaren Korngrössen enthält, so dass die Hohlräume in dem Maasse geringer werden. In dem neuen Sand waren 330 cm Hohlräume, in dem preussischen Normalsand dagegen 368. Es war also von vornherein anzunehmen, dass der gemischtkörnige Normalsand eine sehr viel grössere Festigkeit geben würde, was ja auch die Zahlen bestätigt haben. Die Versuche sollen fortgesetzt werden, zunächst wird aber der jetzige Normalsand von Freienwalde beibehalten. Gary empfiehlt folgende Definition:

Der Normalsand wird aus tertiärem Quarzsand eines bestimmten Flötzes der Freienwalder Grube Hammerthal durch Waschen und Sieben gewonnen.

Der Normalsand soll mindestens 99 Proc. SiO_2 und nicht mehr als 0,1 Proc. abschlämmbare Theile enthalten.

Seine Körner sollen durch kreisrunde Löcher von 1,35 mm fallen und auf kreisrunden Löchern von 0.775 mm liegen bleiben. Die Bleche der Controlsiebe sollen 0,25 mm dick sein. Bei der Controle mit diesen Sieben dürfen nicht mehr als 2 Proc. zu grobe und 10 Proc. zu feine Körner zugelassen werden. Die Controle geschieht durch die Königl. Versuchsanstalt zu Charlottenburg. Der Sand wird in Säcken abgegeben, die mit der Plombe der Versuchsanstalt geschlossen sind.

Der Antrag wird „bis zur Schaffung eines anderen Normalsandes“ angenommen.

Für die Commission für Bestimmung der Volumbeständigkeit und der Bindezeit des Portlandcementes lag ein Bericht von Schumann vor. Darnach hat sich ergeben, dass auch die 4jährigen Resultate die früheren Schlussfolgerungen allenthalben bestätigt haben. Es hat weder die 4jährige Beobachtung der Kuchen, noch die Messung der Ausdehnung, noch die Festigkeit der geprüften 10 Cemente, welche durch die beschleunigten Raumbeständigkeitsproben sämmtlich als nicht raumbeständig gekennzeichnet waren, Anlass geben können, die Cemente für praktische Zwecke für unbrauchbar zu erklären. Mit diesen Ergebnissen stimmt auch das Verhalten der aus den Cementen hergestellten Cementwaaren überein, die seit 4 Jahren im Freien lagern. Diese Gegenstände befinden sich auf einem 4 m hohen Gerüst und sind daselbst allen Witterungseinflüssen ausgesetzt. Regenwasser und Schnee können sich in den vertieften Stellen ansammeln, während die erhabenen Stellen austrocknen. Die Beanspruchung der Oberflächen ist also sehr ungünstig. Trotzdem haben die Gegenstände während der 4 Jahre keine nennenswerthen Veränderungen gezeigt. Die schon nach den ersten Monaten der Erhärtung beobachteten feinen Risse sind Schwindrisse, die auch bei dem besten Cement im Freien leicht entstehen. — Auf Grund ihrer Versuche muss daher die Commission die Behauptung, dass die beschleunigten Raumbeständigkeitsproben allgemein eine richtigere Beurtheilung der Verwendbarkeit eines Cements gestatten, als die Normenprobe, als irrig zurückweisen. Somit muss die Normenprobe als

entscheidende Probe auf die Raumbeständigkeit des Portlandcements beibehalten werden. — Die Commission hat sich in dem vor 2 Jahren erstatteten Bericht ausdrücklich bereit erklärt, noch weitere Versuche auszuführen und hat die Befürworter der beschleunigten Raumbeständigkeitsproben öffentlich aufgefordert, solche Cemente in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen, welche die Normenprobe bestehen, den beschleunigten Proben aber nicht genügen, und bei der praktischen Verwendung treiben. Trotzdem die Frist zur Einlieferung der Cemente bis zum 1. October 1900 hinausgeschoben worden war, sind doch in dieser Angelegenheit weder an die Commission oder an die Königliche Versuchsanstalt irgend welche Aeusserungen gelangt, noch sind entsprechende Cementproben eingereicht worden. Damit hält die Commission ihre Aufgabe in Bezug auf die Raumbeständigkeit für erledigt.

Der Antrag wird mit allen Stimmen gegen die von Michaëlis angenommen.

Cementbehälter für Bier, Wein, Spiritus und Erdöl haben sich wenig bewährt.

Constitution des Portlandcementes. Löbell berichtet über die bisherigen Versuche zur Bestimmung des freien Kalkes im Portlandcement, nach welchen 11 bis 26 Proc. freier Kalk, etwa 14 Proc. $CaSiO_3$, 43 Proc. $Ca_2Si_2O_5$ und 23 Proc. $2CaO.Al_2O_3$ im Cement vorhanden sein sollen. Die Frage über die Constitution des Portlandcementes ist noch sehr dunkel.

Die Umwandlung von langsam bindenden Cement in rasch bindenden beobachtete Meyer. Der Cement erleidet dabei keine nachweisbare chemische Veränderung, auch keine Veränderungen im spec. Gewicht und in der Wärmetönung, und auch die Veränderungen im Glühverlust waren so unbedeutend, dass man sie auf Versuchsfehler zurückführen konnte. Dagegen war auffällig die ausserordentlich grosse Abnahme des Litergewichts. Die führte dann dahin, den Cement auf Feinheit zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass der Theil des Cements, der eine solche Feinheit hat, dass er bei einer Geschwindigkeit des Wassers von 0,2 mm fortgerissen wurde, bedeutend grösser geworden war, als bei der Herstellung des frischen Cements. Demnach liegt lediglich ein Nachfeinprocess vor, der so intensiv wirkt, dass die Wirkung des Gypses auf den ursprünglichen Cement aufgehoben wird. Je feiner man den Cement mahlt, desto rascher bindender wird er. Setzte man zu diesem rasch gewordenen Cement nur 0,5 Proc. Gyps, dann bekam man wieder einen vollständig langsamen Cement und eine ganz gewaltige Erhöhung der Festigkeit; beides Umstände, die darauf hinweisen, dass dieser physikalische Zerfall eingetreten ist, der dann eben das rasche Binden hervorgerufen hat. — Es wurde dann weiter versucht, die Chatelier'sche Theorie über die Form des Abbindens zu prüfen und dabei die Beobachtung gemacht, dass in der That die Lösung, die man bekommt, wenn man Cement anrührt, eine unverhältnissmässig grosse Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom hat, viel grösser wie die

ist, wenn man Cement mit Wasser schüttelt und nun diese wässerige Lösung für sich untersucht. Hieraus kann man wohl den Schluss ziehen, dass beim Abbinden des Cementes eine übersättigte Lösung entsteht, durch deren Auskrystallisiren nachher das Abbinden vor sich geht. In dem Moment, wo der Cement anfängt hart zu werden, geht der Leitungswiderstand gewaltig in die Höhe. Der Verlauf ist der, dass der Leitungswiderstand anfänglich beständig heruntergeht, eine Grösse erreicht, die weit höher ist, wie die von einer rein wässerigen Lösung des Cements, um dann plötzlich zu wachsen. Das sind Erscheinungen, die mit der Auffassung übereinstimmen, dass beim Abbinden des Cements eine übersättigte Lösung entsteht, die nachher auskrystallisirt. — Es wurden ferner Rohmassen von verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen gebrannt, indem Kegel 12, 15, 18 und 21 als Temperaturgrenze dienten. Kegel 12 ist so ziemlich die niedrigste Grenze, bei der man auf einen nicht treibenden Cement rechnen kann. Kegel 21 ist so hoch, dass er weit über die Temperatur hinausgeht, die man in den Oefen im Grossbetriebe je erreicht (Tabelle S. 377). Dabei ergab sich, dass von überbranntem Cement gar keine Rede sein kann. Die auf Kegel 21 erhitzten Cemente haben sich in jeder Weise vollständig normal verhalten. Er findet ferner, dass die Anfangsfestigkeiten am schlechtesten sind, je schwächer der Brand ist, dass aber schon nach einem Vierteljahr diese Verschiedenheit ausserordentlich zurücktritt, so dass die Festigkeit nach 3 Monaten nur noch verhältnissmässig wenig von einander sich unterscheidet. Die Volumbeständigkeit hat sich mit Ausnahme der Masse 66 bei allen Körpern gezeigt, die auf Kegel 12 erhitzt waren. Nur die Masse 66 hat bei Kegel 12 getrieben, ist dann aber bei Kegel 15 auch vollständig volumbeständig geblieben. Die Festigkeiten stellen sich je nach der Zusammensetzung in der Weise, dass die höchsten Kalkgehalte annähernd die höchsten Anfangsfestigkeiten, aber auch die schlechteste Nachhärtung zeigen. Darnach erscheint es nicht angängig, im Cement eine feste, chemische Verbindung anzunehmen. Dagegen lässt sich die Ansicht wohl vertreten, dass eine Lösung von Kalk in dem Silicate vorliegt; je schwerer schmelzbar dies letztere ist, desto höhere Temperatur muss angewandt werden oder je mehr Kalk die Schmelze aufnehmen soll, um so dünnflüssiger, also heisser muss sie sein; Portlandcement ist darnach ein Glas, das so viel Kalk als möglich aufgelöst enthält; die Menge des Kalkes ist abhängig von der angewandten Temperatur. Substanzen von der verschiedensten Zusammensetzung und auf die verschiedensten Temperaturen gebrannt, geben im Cemente gleiche Zahlen. Wir haben so ein leicht schmelzbares, wenig Kalk enthaltendes Glas, das nachher weiteren Kalk in sich aufgenommen hat und dadurch nun Gelegenheit gibt, dass hier zwei Verbindungen entstehen, eine, die in Wasser löslich ist und die nachher auf die widerstandsfähigere reagiren kann und so die Nachhärtung bedingt. Unter diesen Umständen lag es natürlich auch nahe, zu prüfen, wie das Verhalten ist, wenn man Kalk unter ganz gleichen Bedingungen wie Cement brennt

Nr. des Schmelzkegels	Analyse	Titrirt CaO [1]	Feinheit [2] grob I	Feinheit [2] grob II	Feinheit [2] Schlammfeines	Alkalität [3]	Spec. Gewicht	Normenprobe	Kochprobe	Darrprobe	Ausdehnung [4] von 10 cm Stäben in $^1/_{1000}$ mm nach Tagen 3	7	28	90	Zugfestigkeit nach Tagen 7	28	90	Druckfestigkeit nach Tagen 7	28	90	Lösungswärme Calor.
12	SiO_2 = 23,2					6,6	3,243	nach 28 Tagen alle gut, nach 3 Monaten unverändert	mürbe	rissfrei, mürbe	60	100	320	440	8,9	10,3	19,4	103	139	156	447
15	Al_2O_3 = 11,4 Fe_2O_3 = 2,5	61,7	3,8	24,3	71,9	6,0	3,139		„	rissfrei, fester	10	20	100	100	8,6	11,1	16,3	78	106	133	442
18	CaO = 61,5					4,9	3,216		fester	gut	25	50	120	180	9,6	16,8	19,3	118	150	180	447
21	MgO = 2,7					5,6	3,159		fest	gut	10	10	10	25	12,6	18,7	25,3	121	182	219	458
12	SiO_2 = 22,1					8,5	3,178	nach 28 Tagen alle gut, nach 3 Monaten bei 12 kleine Risse	mürbe	kleine Risse	10	25	65	125	12,7	16,7	24,1	157	187	238	470
15	Al_2O_3 = 9,7	61	4,2	22,9	72,9	6,5	3,199		zieml. fest	gut	5	15	45	50	15,7	23,4	27,9	157	224	267	410
18	Fe_2O_3 = 2,4					4,4	3,195		gut	gut	15	20	35	35	9,2	16,5	21,9	128	181	218	471
21	CaO = 63,3 MgO = 2,4					5,1	3,160		gut	gut	0	0	0	15	16,6	22,2	24,2	166	213	263	529
12	SiO_2 = 20,9					11,1	3,166	kleine Risse	zerkocht	stark rissig	40	90	500	1520	15,4	treibt		188	treiben		525
15	Al_2O_3 = 8,8					9,6	3,200	„	„	„	25	60	150	420	20,2	19,3	27,6	205	237	262	577
18	Fe_2O_3 = 2,2	65,7	3,1	22,9	74,0	8,6	3,230	gut	sehr mürbe	rissig und hart	60	100	250	450	19,7	21,1	25,0	185	243	265	542
21	CaO = 65,5 MgO = 2,3					7,0	3,170	gut, nach 3 Monaten unverändert	„	„	125	125	420	850	15,3	19,3	24,0	136	205	208	517

1) Die Rohmasse in der Muffel gebrannt, titrirte auf CaO berechnet, wie angegeben. — Die Magnesia ist oft völlig als Silicat vorhanden und wird durch die verdünnte Salzsäure nicht mit zersetzt.

2) Grob I = Rückstand auf 900 Maschensieb. Grob II = Rückstand beim Schlämmen mit 2 mm Wassergeschwindigkeit. — Feines = Abschlämmbares beim Schlämmen mit 2 mm Geschwindigkeit.

3) Nach Fresenius.

4) Bedeutet die ganze gemessene Ausdehnung vom 1. Tage bis zu den angegebenen Zeiträumen.

und ihn einmal vor, einmal nach dem Glühen zusetzt. Es wurde zu dem Zweck Kalk, von 97 Proc. kohlensauren Kalk bei Schmelzkegel 18 gebrannt; der Kalk löschte nachher ganz ruhig ab; dieser Kalk wurde der Rohmasse 2,2 Proc. zugesetzt und diese Rohmasse gebrannt; ferner wurde die erste Rohmasse für sich gebrannt und einem Theile derselben 3 Proc. obigen Kalkes zugesetzt. Mischung III (3,0 Kalk zum gebrannten Cement hinzugefügt) treibt sofort sehr stark; die Alkalität ist genau um den Betrag erhöht, wie die Rechnung für den zugesetzten Kalk fordert; die Lösungswärme ist wenig verändert. Mischung II und I zeigen ein durchaus normales Verhalten. Der vor dem Brennen zugesetzte Kalk ist demnach in seinen Eigenschaften, besonders in der Löslichkeit, so weit durch den Brennprocess verändert, dass man ihn nicht als freien Kalk im gewöhnlichen Sinne des Wortes ansehen kann. Demnach ist aber auch im normalen Portlandcement kein freier Kalk enthalten.

Nach Schott sind die Albuminate die Träger des Abbindens. Langsam bindender Cement wird wieder rasch bindend, wenn er nachträglich sehr fein gemahlen wird.

R. Dyckerhoff fand, dass der Cement im Originalsack, im Magazin lagernd, langsam blieb, während derselbe Cement in einem kleinen Säckchen im Laboratorium aufbewahrt, rascher bindend wurde. Nur ausnahmsweise kam es vor, dass ein Cement im grossen Sack lagernd, rascher bindend wurde. Er bemerkt, dass der Cement im grossen Sack, wie auch im kleinen sich gefeint hat, dass aber der Cement im trockenen Laboratorium lagernd nicht so viel Feuchtigkeit aufgenommen hat wie der Cement im Magazin. Beide Umstände tragen wohl mit zur Erklärung des Rascherwerdens bei.

Dass sich gemahlener Cement beim Lagern selbst nachfeint, hat Heintzel mehrfach nachgewiesen. Es wurden 100 g Cement in eine getheilte Röhre durch einen Trichter eingefüllt und der Stand des Cementmehles abgelesen. Der Cement wurde alsdann ausgeschüttet, in dünner Lage der Luft ausgesetzt und nach Fristen von $^1/_2$, 1, 2 Monaten wieder in die Röhre gebracht. Bei jeder späteren Messung wurde eine Volumenvermehrung beobachtet, die nach 2 Monaten etwa 3 cc betrug. Durch das 5000-Maschensieb lässt sich die Vermehrung des feinsten Mehles aber nicht nachweisen. Nur wenn man ein Sieb von 10 000 Maschen auf 1 qc anwendet, lässt sich feststellen, dass die Menge des Mehles, welches dieses Sieb passirt, zugenommen hat. Eine Bereicherung des Cementes an solchem Mehl bringt aber ein rascheres Abbinden des Cementes mit sich. Weiter hat er gefunden, dass gerade die an Thonerde reicheren Cemente geneigt sind, im Lager rascher bindend zu werden. Welche chemische Veränderung im Cement bei diesem Wechsel der Abbindeverhältnisse, der manchmal sogar innerhalb kurzer Zeit eintritt, vor sich geht, ist noch nicht aufgeklärt, wird auch so leicht nicht ermittelt werden. Dass aber sowohl eine physikalische, wie eine chemische Veränderung stattfindet, wenn langsam bindender Cement im Lager sich

zu rasch bindendem umwandelt, ist nicht von der Hand zu weisen. — Vor längeren Jahren sollte in einer ausserdeutschen Cementfabrik der Grund für das anormale Verhalten eines Portlands gesucht werden, der als Langsambinder bereitet, bei späterer Prüfung sich aber als Raschbinder auswies. Der Cement lag etwa 2 m hoch in einer Kammer. Bei der Entnahme von Cement aus den unteren Schichten war derselbe ganz warm. Da die Waare schon vor $^1/_4$ Jahr in die Kammer gemahlen worden war, war diese Wärme unerklärlich, wenn man nicht annehmen wollte, dass sie durch eine chemische Zersetzung des Cementes hervorgerufen sei, welche in Zusammenhang mit der Umwandlung des Cementes vom Langsambinder in den Raschbinder steht.

Derselbe Cement, einmal im Mörser gefeint und das andere Mal im Grossbetriebe gemahlen, hat nach A. E. Toepffer ganz verschiedene Abbindezeiten ergeben. Derjenige, der im Mörser gefeint war, war schnell und der im Grossbetriebe gemahlene war langsam.

Hoch glaubt kaum, dass durch das Lagern des Cementes eine Selbstverfeinerung desselben eintritt. Wäre dies der Fall, so müsste diese Verfeinerung auch messbar sein, bez. sich durch Siebproben nachweisen lassen, so dass ein Cement nach halb- oder ganzjährigem Lagern nicht nur einen geringeren Siebrückstand, sondern dementsprechend auch eine wesentlich höhere Festigkeit als sofort nach dem Mahlen nachweisen müsste. Das ist aber nicht der Fall. Ausserdem findet die Abnahme der Bindezeit bei Cementen von feinster Mahlung in viel höherem Maasse statt, als bei gröber gemahlenen Cementen. Diese Thatsache spricht gegen die Annahme, dass eine nachträgliche Selbstverfeinerung des Cementes die Ursache des „Raschwerdens“ sein könnte, denn die Möglichkeit eines nachherigen Zerfallens muss doch naturgemäss bei einem grob gemahlenen Cemente viel grösser sein, als bei einem solchen von höchst erreichbarer Feinheit. Nach seiner Erfahrung aber sind es gerade die letzteren Cemente, bei welchen das nachherige „Rascherwerden“ am auffallendsten zu Tage tritt. Nach R. Dyckerhoff kann die grosse Masse die Wärme im geschlossenen Raum länger behalten. Als im vorigen Jahre 2 Ringofendächer abbrannten, wurden die mit gebranntem Cement gefüllten Kammern erst nach ungefähr 2 Monaten geleert; dabei ergab sich, dass der Cement noch warm war. Der Cement war langsam bindend. Dass die Wärme des Ringofens die Ursache des warmen Cements ist, dafür spricht auch folgende Beobachtung. Ein im vergangenen Herbst stillgestellter Ringofen wurde kürzlich nach etwa 4 Monaten reparirt. Im Innern des Ringofens war das Mauerwerk noch so warm, dass bei 10° Kälte gearbeitet werden konnte. Wenn der Cement, im Mörser gepulvert, rasch bindend ist und im Grossbetriebe gemahlen, langsam, so wird das wohl daher kommen, dass beim Pulvern im Mörser die scharf gebrannten Stücke feiner werden als auf dem Mahlgang.

Die Geräthe-Commission beschloss folgende Vorschrift für Bestimmung des Wasserzusatzes zum Normenmörtel:

Die Ermittelung des Wasserzusatzes erfolgt an Würfelformen in der nachstehend beschriebenen Weise:

1. 500 g Cement und 1500 g Normalsand werden mit dem leichten Löffel in einer Schüssel trocken $^1/_2$ Minute und nach dem Wasserzusatz nochmals $^1/_2$ Minute gemischt, dann in dem Mörtelmischer (Steinbrück-Schmelzer) gleich vertheilt und mit 20 Schalenumdrehungen durchgearbeitet.

2. 860 g dieses Mörtels werden in die Druckformen gefüllt. Die Aufsatzkästen der Würfelformen müssen den in der Versuchsanstalt zu Charlottenburg benutzten Apparaten gleich sein (s. Mittheilungen 1896). Am unteren Rande tragen die Aufsatzkästen zwei Nuthen.

3. Der Mörtel ist zunächst mit 160 g (8 Proc.) und mit 200 g (10 Proc.) Wasser anzumachen. Nach dem Verhalten der hiermit eingeschlagenen Probe ist zu beurtheilen, welcher Grenze der richtige Wasserzusatz am nächsten liegt. Darnach sind die Versuche fortzusetzen. Der Wasserzusatz ist richtig gewählt, wenn zwischen dem 90. und 110. Schlage aus einer der beiden Nuthen Cementbrei auszufliessen beginnt. Das Mittel aus 3 Versuchskörpern mit gleichem Wasserzusatz ist maassgebend.

4. NB. Der Austritt des Wassers erfolgt schneller bei dem schon einmal benutzten Aufsatzkasten, als bei dem noch trockenen, deshalb ist der Versuch bei der erstmaligen Benutzung des Aufsatzkastens unsicher.

Die Beurtheilung des Wasseranspruches nach dem Schlammaustritt bei den Zugproben ist unzuverlässig.

Ueber den rotirenden Ofen berichtet Valeur. Die Leistung des Ofens war anfangs im Durchschnitt von 225 Arbeitstagen 138 Fass (à 170 k) in 24 Stunden, im December im Durchschnitt von $26^1/_2$ Arbeitstagen 179 Fass in 24 Stunden. Der Kohlenverbrauch betrug bis Ende November im Durchschnitt 63 k pro Fass oder 37 Proc. und im December 50,8 k pro Fass, entsprechend 30 Proc. Bis zu einem gewissen Grade ist der Kohlenverbrauch unabhängig von dem Wassergehalt des Schlammes. Denn die Abhitze desjenigen Quantums Kohlen, welches zur Sinterung der Masse verwandt werden muss, genügt, so viel Schlamm zu trocknen und vorzuwärmen, als bei der gegebenen Geschwindigkeit in der Sinterzone gargebrannt werden kann. Beschickt man z. B. einen Ofen mit trockener Masse, einen anderen mit Schlamm von 35 bis 40 Proc. Wasser und einen dritten mit Schlamm von etwa 55 Proc. Wasser, so ist die Leistung des Ofens in allen Fällen 200 Fass und der Kohlenverbrauch ist ebenfalls derselbe, nämlich 50 bis 51 k pro Fass. Das Einzige, was den Kohlenverbrauch beeinflusst, sind die Eigenschaften der Kohle. Die Brennwerth- und Aschebestimmung allein genügt nicht, um zu erkennen, ob eine Kohle sich für den rotirenden Ofen eignet oder nicht, denn man kann z. B. zwei Sorten zur Verfügung haben, welche beide gleich hohen Brennwerth und gleichen Aschengehalt besitzen, von denen aber die eine Sorte sich als völlig ungeeignet für den rotirenden Ofen erweist, während die andere gut ist. Die Kohle muss vor allem eine lange Flamme geben und kann dann entweder eine Kesselkohle oder eine kokende bez. Gaskohle sein. Eine solche entzündet sich sofort beim Eintritt in den Ofen und erzeugt die stärkste Hitze in der richtigen Entfernung von ungefähr 3,5 m. Ist die Kohle zu „leicht", d. h. wenn sie rasch verbrennt, ohne die nöthige Hitze zu erzeugen, so setzt man ihr vor dem Mahlen zweckmässig den vierten Theil Anthracitkohle zu. Wenn die Kohle dagegen

zu mager ist, dann entzündet sie sich erst in einer Entfernung von etwa 3 m und erzeugt die grösste Hitze bei etwa 5 m. Dies verursacht zunächst eine Störung im Betrieb dadurch, dass sich in 5 bis 6 m Entfernung ein Ringansatz von Cement bildet, den man nicht entfernen kann, ohne den Ofen kalt zu blasen. Die Leistung des Ofens verringert sich dabei in demselben Maasse als der Ringansatz sich vergrössert, und ferner geht bei der Anwendung solcher Kohle sehr viel Hitze verloren. Schliesslich erhält man mit solcher Kohle einen Cement, der beim Abkühlen zerfällt. Eine solche Kohle ist demnach für den rotirenden Ofen nicht zu gebrauchen. — Die Ausmauerung des Ofens mit feuerfesten Steinen verursacht manche unliebsame Störung im Betrieb. Einerlei, ob man für die Sinterzone erste oder zweite Sorte Steine verwandte, ob man die Ausmauerung 20, 25 oder 40 cm stark machte, die Steine nutzten in der Sinterzone rasch ab und mussten alle 6 bis 7 Wochen erneuert werden. Diese Reparatur kostete jedesmal etwa 700 Mk., mithin für das Jahr 1900 etwa 5000 Mk. oder 14 Pfg. für 1 Fass Cement. Dem gegenüber steht die Reparatur eines Dietzsch'schen Ofens, wenn man eine Leistung von 22 000 Fass des Jahres rechnet, mit 5 Pfg. für 1 Fass. Nachdem die Erfahrung gelehrt hatte, dass die Qualität der Scharmottesteine an der raschen Abnutzung der letzteren nichts zu ändern vermochte, musste die Ursache der raschen Abnutzung in der Construction eines anderen Theiles des Ofens gesucht werden. Es ergab sich, dass der nach rechts abgelenkte Theil der Stichflamme, welcher auf das blosse Scharmottefutter stösst, dasselbe an dieser Stelle weich macht; bei der nachfolgenden Berührung dieser Stelle mit der rollenden, scheuernden Cementmasse findet die rasche Abnutzung des weichen Scharmottefutters statt. Man gab nun der Düse eine andere Richtung und blies den Kohlenstaub in einem bestimmten Winkel gegen die Masse, also von rechts nach links. Die Flamme trifft die Masse in einer Entfernung von 1,5 m und wird in die Längsrichtung des Ofens abgelenkt, d. h. sie bleibt in ihrer ganzen Länge mit der Masse in Berührung. Die Leistung stieg von 140 auf 200 Fass in 24 Arbeitsstunden. Der Kohlenverbrauch sank von 63 auf 50 k für 1 Fass Cement. Die Abnutzung des Scharmottefutters wurde eine sehr geringe; etwa 1 cm in 14 Tagen. Wenn man nun eine Ausmauerung mit 30 cm starken Steinen annimmt und das Futter bis auf 5 cm abnutzen lässt, würde man mit einer höchstens zweimaligen Reparatur im Jahre, welche etwa 1400 Mk. kostet, auskommen. Rechnet man jetzt die Leistung des Ofens zu 60 000 Fass im Jahre, so berechnet sich die Reparatur des Scharmottefutters zu 2,3 Pfg. pro Fass. — Die Bildung eines Ringansatzes im Ofen, welcher früher so oft Störungen verursachte, hat bei richtigem Betriebe fast vollständig aufgehört. Während früher der Ofen zwei Mal die Woche still gesetzt werden musste, behufs Entfernung des Ringansatzes, kann man ihn jetzt, gleichmässige Schlammzuführung und gute Kohle vorausgesetzt, mindestens 14 Tage ununterbrochen in Betrieb halten, ohne dass die Leistung sich verringert. Der Arbeitslohn stellt sich gegenüber dem Betrieb mit Dietzsch'schen

Oefen um 60 Pfg. niedriger pro Fass, vorausgesetzt, dass man mit mehreren rotirenden Oefen arbeitet. — Das Mahlen der Kohlen mit Unterläufer-Mahlgängen hat sich gut bewährt. Ein solcher Mahlgang von 1500 mm Durchmesser braucht 12 Pf. und leistet 800 bis 900 k die Stunde, bei einer Mahlfeinheit von etwa 10 Proc. auf 900 Maschen auf 1 qc. Die Kohlen müssen vorgetrocknet sein. Zu diesem Vortrocknen kann man zweckmässig die warme Luft aus den Kühltrommeln verwenden. — Der im rotirenden Ofen gebrannte Cement ist volumbeständig. Das spec. Gewicht ist 3,135 bis 3,155; dementsprechend ist auch das Litergewicht höher als man es bei anders gebrannten Cementen gewohnt ist, z. B.

lose eingelaufen	1399 g
eingerüttelt	2131 g

Die Zugfestigkeiten sind in den ersten Tagen der Erhärtung nicht sehr hoch, steigen aber im Allgemeinen sehr, sowohl von 3 bis 7 als auch von 7 bis 28 Tagen, selbst wenn die Mahlung eine feine ist. So z. B. bei folgenden Cementen: Ein Cement mit

	zeigte nach 3 Tagen	7 Tagen	und 28 Tagen
0,4 Proc. auf 900 Maschen:	11,70 k	19,4 k	24,5 k
0,6 „ „ 900 „	12,55 „	21,5 „	27,9 „
0,7 „ „ 900 „	10,2 „	20,15 „	26,4 „
1,4 „ „ 900 „	14,75 „	22,6 „	31,5 „

Die Zugfestigkeiten des reinen Cementes sind ebenfalls hoch, nämlich 60 bis 90 k nach 28 Tagen in kaltem Wasser und nach 7 Tagen in heissem Wasser. Die Druckfestigkeiten sind ihrer Höhe wegen besonders bemerkenswerth. Dass die Probekörper 1 Cement + 3 Sand nach 7 Tagen weniger als 200 k und nach 28 Tagen weniger als 300 k zeigen, ist selten. Meistens hat der Cement nach 7 Tagen etwa 220 k und nach 28 Tagen 350 k, ja, man hat Cemente mit 450 und 460 k nach 28 Tagen gehabt. Die Probekörper aus reinem Cement lassen sich meistens mit dem Apparat von Amsler-Laffon gar nicht zerdrücken, haben also mehr als 660 k auf 1 qc sowohl nach 7 als nach 28 Tagen. Der Cement ist meistens reducirend gebrannt. Es wurde auch zeitweise ausschliesslich oxydirend gebrannt. Die Folge davon war, dass der Ofen am vorderen Ende kühler und die stärkste Hitze, also die Sinterzone, weiter nach der Mitte des Ofens zu verlegt wurde. Dort entzog sich die Sinterung der genauen Beobachtung, der Ofen wurde zu heiss, es bildete sich nach kurzer Zeit ein starker Ringansatz, und der Betrieb hörte bald gänzlich auf. Kehrte man zu dem richtigen Betriebe zurück, so hatte man auch mehr reducirenden Brand, dafür aber eine wesentlich höhere Leistung des Ofens; und als man weiter fand, dass es keinen Einfluss auf die Güte des Cementes hatte, ob 1 g anstatt wie früher höchstens 3 mg Kaliumpermanganat, nunmehr bis zu 15, ja 20 mg reducirte, so konnte man sich inbetreff des mehr reducirenden Brandes beruhigen.

Brennstoffverbrauch im Drehrohrofen. Nach S. B. Newberry (Chem. Engin. 1901) ist beim Brennen von Cement aus

Kohlensaures Calcium	75
Kieselsäure	5
Thonerde und Eisenoxyd . . .	5
Magnesia und Alkalien	2
Schwefelsäure	1
Wasser	2

für 1000 k Cement im Schachtofen theoretisch erforderlich 81,5 k, in Wirklichkeit 111 bis 121 k Kohlen, im rotirenden Ofen beim Trockenverfahren theoretisch 176,5 k, praktisch aber 290 bis 313 k Kohlen [1]).

Zur Herstellung von dunkeln Portlandcement will S. Wormser (D. R. P. Nr. 122 300) der Rohmischung 1 bis 5 Proc. Chlorkalk und mehr oder weniger Eisenoxyd zusetzen. Angeblich wirkt der Chlorkalk oxydirend auf die Eisenverbindungen des Rohmaterials und der Kohle, so dass die höchsten Oxydationsstufen des Eisens entstehen und dadurch die grüne bis schwarze Farbe erzeugt wird. Das bei der Verwendung des gewöhnlichen Cementes so oft vorkommende Fleckigwerden auf den Kunststeinplatten soll sich häufig darauf gründen, dass sich verschiedene Schwefeleisen- und Schwefelcalciumverbindungen bilden. Durch den Zusatz des Chlorkalkes sollen nun aber flüchtige Chlorschwefelverbindungen entstehen, wodurch die fleckenbildenden Schwefelverbindungen beseitigt werden (?).

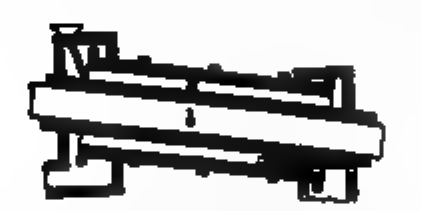
Zur Herstellung von Cement will F. Brünjes (D. R. P. Nr. 120472) Baryum und Zink haltige Kupferschlacken verwenden. Diese bestehen wesentlich aus Kalk und Thonerde, die zum Theil an Kieselsäure, zum Theil an Kohlensäure gebunden sind, mit wechselnden Mengen von Eisen und Mangan, die als Sulfide vorhanden sind. Ausser diesen Hauptbestandtheilen enthalten die Schlacken Baryumeisensulfid und kieselsaures Zink, welche die Verwendung dieser Schlacken zur Herstellung von Cement bisher unmöglich machten. Die Nutzbarmachung dieser Schlacken für die Cementfabrikation soll dadurch erreicht werden, dass die schädlichen Stoffe durch Schlämmen von den übrigen Bestandtheilen getrennt werden. Die sehr fein gemahlenen Schlacken, die ein spec. Gewicht von 2,22 bis 2,27 haben, werden so lange mit Wasser geschlämmt, bis der Rückstand ein spec. Gewicht von 2,37 bis 2,40 hat. Dieser Rückstand besteht aus Baryumeisensulfid mit kieselsaurem Zinkoxyd. Die von diesem Rückstand ausgewaschenen Schlacken haben ein spec. Gewicht von 1,90 bis 1,92 und enthalten die für die Cementfabrikation werthvollen Bestandtheile: Kalk und Thonerde an Kieselsäure und Kohlensäure gebunden, mit wechselnden Mengen von Eisen und Mangansulfiden. Man presst nun diese Schlacken in Filterpressen ab und mengt dieselben feucht und innig mit 8 bis 10 Proc. Aetzkalk oder mit 16 bis 20 Proc. feingemahlenem kohlensaurem Kalk. Die so erhaltene Masse wird dann in bekannter Weise auf Cement weiter verarbeitet.

---

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 128.

Cementbrennofen. Um nach P. O. v. Krottnaurer (D. R. P. Nr. 112 045) die Wärmewirkung des Drehrohrofens *a* (Fig. 153) zu steigern, ist in denselben als Wärmespeicher ein unbewegliches Rohr *b* eingelagert. Letzteres kann durch Hindurchleiten von Luft oder Wasser gekühlt werden.

Fig. 153.



Herstellung eines vermahlfähigen Rohgemenges für die Portlandcementfabrikation. Nach V. Kjeldsen (D. R. P. Nr. 121 896) wird das zu zerkleinernde feuchte Rohgemenge für die Portlandcementfabrikation ohne Vortrocknung dadurch vermahlfähig gemacht, dass man es mit einer geringen Menge gebrannten Kalkes versetzt, welcher während der Zerkleinerung das Wasser bindet.

Doppelwandiger Schachtofen zum Brennen von Kalk, Cement u. dgl. Nach Fr. C. W. Timm (D. R. P. Nr. 117 426) erfolgt die Abstützung des Mantels gegen die innere Ofenwand entweder durch Vorsprünge des Mantels oder durch Zwischenlagen beliebiger Form, welche zwischen Mantel und Ofenwandung angebracht sind.

Schachtofen für Cement, Kalk u. dgl. nach Linnenbrügge (D. R. P. Nr. 119 423). Unterhalb der Zuführungsleitung *e* (Fig. 154) für Druckluft wird Wasser oder feuchte Luft durch *g* eingeführt. Hierdurch werden an der gesinterten Masse kleine Stücke abgesprengt, welche den im unteren Theile des Ofens in Folge des Zusammenschmelzens der Masse entstehenden freien Raum *h* ausfüllen. Ein Entweichen der Druckluft durch den Rost *d* kann somit auch ohne Abschlussthüren vermieden werden.

Fig. 154.

Der Brennofen für Cement von H. Schmidt (D. R. P. Nr. 118 587) ist mit einem Drehrohrofen verbunden.

Schachtofen. Um nach E. Gobbe (D. R. P. Nr. 120 596) die Rückbildung der im Brennraume entstehenden Kohlensäure zu Kohlenoxyd während ihres Emporsteigens im Schachte zu verhindern, sind im oberen Theile des Schachtofens Zellen mit Kanälen angebracht. Letztere gestatten der Kohlensäure ohne Berührung mit den in den Zellen befindlichen Brennstoffschichten aus dem Ofen zu entweichen.

Quarzschiefer oder Scharmotte im Kalk- oder Cementofen bespricht P. Jochum (Thonzg. 1901, 1588). Er meint, im Kalkofen käme höchstens 1000° vor, im Cementbrennofen aber 1500° vor, was nicht ganz zutrifft (J. 1898, 763). Er schreibt ferner:

„Die Einwirkung von Flugstaub aus erbranntem CaO und Flugaschen aus dem Brennmaterial, betreffend die Menge der letzteren, ist wesentlich abhängig von der Qualität und Quantität des aufgewandten Brennmaterials sowie der Temperatur in der Feuerzone des Ofens, und beide sind abhängig von der Intensität der Luftzufuhr zum Verbrennungsort. In der Flugasche sind es schwefelsaure und kohlensaure Alkalien, die bez. ihrer zerstörenden bez. aufschliessenden Wirkung bei dem feuerfesten Mauerwerk zur Geltung kommen, und man erhält von ihren Mengen erst einen Begriff, wenn man die Analyse der Rauchgase zu Rathe zieht und z. B. einer einwandsfreien Rauchgasanalyse eines mit Gebläse betriebenen Cementbrennofens folgt, die in 1 cbm Rauchgas 0,53 g feste Substanz ergab, welche wiederum in sich zu 12 Proc. aus Cementflugstaub, zu 85 Proc. aus schwefelsaurem Kali und zu 3 Proc. aus Gyps, Kochsalz, schwefelsaurem Natron u. dgl. bestand! Auf 1 cbm Rauchgas 0,45 g schwefelsaures Alkali bedeutet aber etwa 40 g K_2SO_4 pro 1 k verbrannter Kohle oder Koks! Nimmt man, entsprechend der vorzüglichen Ausnutzung des Brennmaterials in jener Anlage, die nach der Analyse nur 4 Vol.-Proc. Sauerstoff unbenutzt im Rauchgas entweichen lässt, die Rauchgasmenge für 1 k verbrannter Kohle an sich (ohne die aus dem Kalk herrührende CO_2) mit etwa 80 cbm an und überträgt diese Ergebnisse auf eine Tagesproduction in continuirlichem Betriebe." Das stimmt doch durchaus nicht[1]).

Die Einwirkung von Kalk auf Quarzschiefer ist nach Cramer (Thonzg. 1901, 976) viel geringer als man bisher annahm, so dass sich Quarzschiefer zur Ausfütterung von Kalköfen vielfach bewährt hat. Wenn es gelingen sollte, Dinassteine ähnlich dicht herzustellen, wie natürlichen Quarzschiefer, so dürften diese das Zukunftsfutter für Kalk- und Cementöfen sein. Der geringe Angriff des Naturquarzes veranlasste, das Verhalten von Kieselsäure bei Berührung mit Kalk näher zu studiren. Zu dem Zwecke fertigte man Kegel aus Kalk und Sand, sowie aus Thon und Kalk in wechselnden Mengenverhältnissen, und zwar lediglich Mischungen, deren Schmelzpunkte zwischen Segerkegel 26 und 33 lagen. Die Kalksandmischungen bestanden aus Marmor und Hohenbockaer Sand in fein gemahlenem Zustande.

Mischungsverhältniss auf 100 Th. Marmor	Formel	Schmelzpunkt nach Segerkegel	Chemische Zusammensetzung			Schmelzpunkt bei Ersatz des Marmors durch Cement
			CaO	Al_2O_3	SiO_2	
120 Sand	$CaO\,2SiO_2$	unter 26	31,8	—	68,2	unter 26
	$Al_2O_3\,2SiO_2$	35	—	46,2	53,8	
180 Sand	$CaO\,3SiO_2$	29 bis 30	23,7	—	76,3	unter 26
	$Al_2O_3\,3SiO_2$	33	—	36,4	63,6	
240 Sand	$CaO\,4SiO_2$	32	18,9	—	81,1	29
	$Al_2O_3\,4SiO_2$	32	—	30,0	70,0	
518 Kaolin	$CaO\,2Al_2O_3\,4SiO_2$	unter 26	11,2	41,0	47,8	unter 26
480 Sand	$CaO\,8SiO_2$	32 bis 33	10,4	—	89,6	31
	$Al_2O_3\,8SiO_2$	29	—	17,6	82,4	
1036 Kaolin	$CaO\,4Al_2O_3\,8SiO_2$	30 bis 31	5,9	43,5	50,6	30

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 48.

Somit zeigt sich, dass eine Sandmischung mit einem Gehalt von 35,7 Proc. kohlensaurem Kalk oberhalb von Segerkegel 29 schmilzt, also hinsichtlich ihres Schmelzpunktes ebenso hoch steht, wie ein geringer feuerfester Thon.

Cementplaudereien. L. Erdmenger (Thonzg. 1901, 1283 u. 1547) spottet über die Quellungstheorie von Michaëlis und spricht sich für das Hydratisirungsgesetz von Rebuffat aus.

Herstellung von Portlandcement in Frankreich wird besprochen (Le Ciment 1900); Cement von Candlot & Cp. (I), Boulogne (II) und Vicat (III) haben folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kieselsäure	22,8	22,2	22,6
Thonerde	8.5	7,0	8,0
Eisenoxyd	3,1	2,5	3,7
Kalk	62.8	64,6	58,7
Magnesia	0,5	1,0	2,2
Schwefelsäure	0,7	0,7	2,2
Glühverlust	2,1	1,9	2,5

Alkaligehalt von Portlandcement ist nach Th. Stillman (Stevens Oct. 1901) beachtenswerth. Er gibt u. A. folgende Analysen von Portlandcementen:

	Burham	Dyckerhoff	Saylor
SiO_2	21,70	19,05	21,25
Al_2O_3	6,82	7,90	4,21
Fe_2O_3	2,37	5,48	8,25
CaO	62,26	63,62	61,25
MgO	1,48	1,87	1,50
Na_2O	1,84	0,78	1,01
K_2O	0,98	0,36	0,99
SO_3	1,20	0,94	1,38
CO_2	1,30	—	—

Zur Beschleunigung des Ablagerns von Cement empfiehlt E. Schwarz (Thonzg. 1901, 888) Behandlung mit Wasserdampf bei 150°.

Das Quellen von Cement prüfte C. L. (Thonzg. 1901, 829 u. 1909). Es wurden sieben aus dem Handel bezogene Cemente verschiedener Herkunft zu je 50 g geglühter Cement, in luftdicht verschliessbare Glasgefässe, mit je 150 g destillirtem Wasser eingefüllt, 4 Wochen lang täglich 3mal kräftig durchgeschüttelt. Nach dieser Zeit wurden sie stehen gelassen und banden nunmehr ab, so dass sie einen festen Block bildeten. Die chemische Analyse der 1 Stunde lang auf dem Gebläse bis zur hellen Rothglut geglühten Cemente ergab folgende Zahlen:

Nr.	Glühverlust Proc.	SiO_2 Proc.	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ Proc.	CaO Proc.
I.	3,542	24,32	7,80	64,27
II.	2,679	21,54	6,46	66,67
III.	4,142	21,88	15,62	58,31
IV.	3,681	25,58	10,04	61,09
V.	2,104	23,19	11,87	62,68
VI.	3,918	22,33	12,65	61,36
VII.	2,472	28,47	6,50	62,17

In den ersten 4 Wochen trat bei allen Cementen eine mehr oder weniger starke Quellung ein, die kleinste bei Nr. VII, die stärkste bei Nr. V. Im Laufe des ersten Beobachtungsjahres trat diese Erscheinung noch fortwährend auf, und zwar in der Reihenfolge I, III, VI, II, IV und V, so dass Nr. I die geringste, Nr. V dagegen in dieser Zeit die stärkste Quellungszunahme zeigte, während Nr. VII auf der Höhe der 4 Wochen stehen blieb. Die Cemente Nr. II, III und V sprengten im Laufe des ersten Jahres ihre Glasgefässe im unteren Theile, d. h. da, wo der abgebundene Cement sich dicht an die Glaswandungen anschmiegte, doch nur so, dass kein Wasserverlust eintrat. Aus dieser und einer weiteren Versuchsreihe folgt, dass die Cemente mit niedrigem Thonerde- und Eisenoxydgehalt und hohem spec. Gewicht (also hoher Brenntemperatur) dem Quellen weniger unterworfen sind, als die Cemente mit viel Thonerde und Eisenoxyd und niedrigem spec. Gewicht. Schon jetzt kann behauptet werden, dass ein nicht zu hoher Gehalt an Thonerde und Eisenoxyd (etwa bis 9 Proc.) sowie eine Brenntemperatur, durch die ein spec. Gewicht von mindestens 3,1 erzielt wird, einen günstigen Einfluss auf die Quellung des Cementes ausübt.

Zerstörung der hydraulischen Mörtel durch Meerwasser. Nach O. Rebuffat (Thonzg. 1901, 272) verwandelt das Meerwasser den Cement des Puzzolanmörtels in ein hydratisirtes Aluminiumsilicat, welches noch geringe Kalk- und Magnesia- und nicht zu vernachlässigende Alkalienmengen enthält. Es bleibt noch zu entscheiden, ob diese letzteren einen eigentlichen Theil des Cementes bilden, oder ob man sie in anderen Verbindungen findet, welche auch aufgelöst werden. Dieses Silicat ist wegen seiner Zusammensetzung ganz gleichgültig gegen die Salze des Meerwassers. Da in den Puzzolanmörteln, welche ins Meerwasser versenkt werden, der Kalk nach und nach verschwindet (nachdem er das Binden bestimmt hat), kann die Anwendung von gemischten Cement- und Puzzolanmörteln, welche Michaëlis vorschlägt, nicht den Zweck haben, den freien Kalk des Cementes zu fixiren. — Weitere Versuche ergaben, dass in den ins Meerwasser getauchten Cementmörteln die Bildung der Sulfoaluminate nicht stattfinden kann, oder höchstens in sehr geringen Mengen und auf vorübergehende Weise. Dieselben Experimente zeigen deutlich die zerstörende Wirkung

des Natriumchlorürs, sei es auf die Aluminate, sei es auf die Sulfoaluminate.

Die Einwirkung des Meerwassers auf hydraulische Cemente behandelt Schuljatschenko in einer dem internationalen Congress der Materialprüfungstechniker zu Paris am 10. Juli 1900 vorgelegten Abhandlung. Darnach ist die vorwiegende, wenn nicht die einzige Ursache der Auflösung der Cemente im Meer die Bildung des Calcium-Aluminiumsulfates. Das Vorhandensein der Thonerde in den Cementen ist der erste Grund ihrer Zerstörung. Die Thonerde wird dann gefährlich, wenn sich die Menge derselben auf 4 Proc. erhöht, vorausgesetzt, dass sie in chemisch wirksamer Form vorhanden ist. Es ist in jedem Fall vortheilhaft, einen Theil der Thonerde durch Eisenoxyd zu ersetzen. Das Eisen ist ein besseres Flussmittel, es verursacht in Verbindung mit dem Kalksulfat keine Ausdehnung und erhöht die mechanische Widerstandsfähigkeit. Die Gefährlichkeit der Thonerde wird durch Verringerung des Kalkgehaltes gemindert, aber man ist in dieser Hinsicht beschränkt durch die gleichzeitig abnehmende mechanische Widerstandsfähigkeit. Es scheint, als wenn man die Gefährlichkeit der Thonerde völlig durch kieselsäurehaltige Puzzolane eliminiren kann; auch die Asche der Brennmaterialien wirkt so. Die Portlandcemente, welche derartige Aschen enthalten, scheinen weniger angreifbar, als diejenigen aus reinem Gestein.

Die Constitution des Portlandcementes bespricht A. Meyer (Bull. Boucarest. 1901 Nr. 6; Thonzg. 1901, 1242). Darnach sind die Hauptbestandtheile des Cementes das Tricalciumsilicat und die Grundmasse, welche zur Bildung des ersteren gedient hat. Ausserdem sind noch vorhanden: eine isomorphe Mischung von Tri- und Bicalciumsilicat, ein Kalkaluminiumsilicat und besonders in schwach gebrannten Cementen ein Kalkaluminat. Das eine oder andere dieser Mineralien fehlt indessen manchmal. Die höchstmögliche Kalkmenge im Cement berechnet sich aus der Formel:

$$\text{I.} \quad \frac{MO - 6R_2O_3}{SiO_2 - R_2O_3} < 3,$$

in welcher M = Ca, Mg, Na und K und R = Al, Fe und Mn ist. Die geringste Kalkmenge, welche im Cement enthalten sein kann, ohne ein Zerfallen der Klinker beim Erkalten herbeizuführen, wechselt zwischen

$$\frac{MO - 3R_2O_3}{SiO_2 - R_2O_3} = 3 \quad \text{und} \quad \frac{MO - R_2O_3}{SiO_2 - R_2O_3} = 3.$$

Erstere gilt nur für langsamen Brand und langsame Abkühlung. — Unter normalen Fabrikationsbedingungen regelt man die Basicität der Mischung so, dass sie dicht unter der ersteren Formel bleibt. Die Einführung einer grösseren Menge Kalk, als die Formel $\frac{MO - 4R_2O_3}{SiO_2 - R_2O_3} = 3$ angibt, würde nur den Betrieb erschweren, ohne dass die Qualität des Productes verbessert würde. — Das erste Abbinden wird durch die

Hydratisation und Krystallisation des Kalkaluminates verursacht. Das richtige Abbinden beginnt mit der Zersetzung des Tricalciumsilicates in hydratisirtes Bicalciumsilicat und Kalkhydrat. Die Erhärtung erfolgt durch den weiteren Verlauf dieser Reaction und alsdann durch die langsame Umwandlung des hydratisirten Bicalciumsilicates in wasserfreies Monocalciumsilicat und Kalkhydrat. Nebenher zerfällt das Kalkaluminiumsilicat je nach der Basicität unter dem Einfluss des Wassers in Silicat und hydratisirtes Aluminat.

Constitution des Portlandcementes. Nach Th. Ludwig (Thonzg. 1901, 2084) bildet sich beim Cementbrennen zunächst Calciumaluminiumsilicat, bez. Calciumeisensilicat. Fertiger Cement soll möglichst der Formel entsprechen:

$$3{,}033\,CaO + 0{,}125\,MO + 0{,}217\,Al_2O_3 + 1\,SiO_2$$

oder, wenn man den Kalk mit den übrigen Basen zusammenfasst:

$$3{,}158\,MO + 0{,}217\,Al_2O_3 + 1\,SiO_2.$$

Zu erstreben ist ein möglichst hoher Gehalt von $SiO_2 . 3CaO$, zu vermeiden freier Kalk. Letzterer ist in guten Cementen bisher nicht nachgewiesen; die Versuche, ihn nachzuweisen oder quantitativ zu bestimmen, beweisen nur, dass die verwandten Reagentien im Stande sind, CaO aus stark basischen Silicaten abzuspalten. Die Darstellung des reinen Tricalciumsilicates ist in der Praxis bisher unmöglich, man muss, um die Verbindung von CaO und SiO_2 zu vermitteln, Flussmittel anwenden. Als solche kommen für die Praxis nur Thonerde und Eisenoxyd in Betracht; ob statt dessen auch andere Flussmittel, z. B. Kali oder Natron, Verwendung finden könnten, ist noch nicht erwiesen. Thonerde, als Thonerdesilicat, hat den Vorzug, das Formen von Klinkern zu ermöglichen und beim Brennen etwa überschüssigen Kalk in Form von Aluminaten zu binden, welche mit zur Erhärtung beitragen. Doch ruft die Anwesenheit grösserer Mengen von Aluminaten auch Uebelstände hervor, namentlich wird die Zerstörung im Meerwasser und das Raschbinden hauptsächlich den Aluminaten zugeschrieben. Eisenoxyd hat namentlich in Verbindung mit Thonerde den Vorzug, ein leichter schmelzbares Glas zu bilden und dem Zerfallen entgegen zu wirken. Ueberschüssiger Kalk kann durch Eisenoxyd nicht gebunden werden, weshalb man bei Verwendung von Eisenoxyd allein gezwungen wäre, die Kalkmenge genauer abzupassen, als es im Grossen möglich ist, während gleichzeitig das Bindemittel für die Klinker fehlen würde. Auch trägt das Eisenoxyd nicht zur Erhärtung bei. — Das günstigste Verhältniss wird demnach erzielt durch Verwendung eines verhältnissmässig thonerdearmen, aber eisenreichen, sandfreien Thones.

Tricalciumsilicat betrachtet L. Erdmenger (Thonzg. 1901, 1771) als identisch mit Portlandcement.

Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Nach K. Zulkowski (Chem. Ind. 1901, 290) gelang es, das Silicat $SiO_2, 2CaO$ in 2 Modificationen zu erhalten, von denen das eine inactiv

und das zweite ein Hydraulit war, womit der Beweis geliefert wurde, dass bei dem Kalksilicate dieser Zusammensetzung die Constitution oder die innere Gliederung ausschlaggebend sei. Die nichtactive Modification ist das Orthosilicat

$$\mathrm{Si}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{Ca} \\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{Ca}\end{array}\right.$$

Die active Modification ist das basische Metasilicat

$$\mathrm{SiO}\left<\begin{array}{l}\mathrm{O\,.\,Ca}\\ \mathrm{O\,.\,Ca}\end{array}\right>\mathrm{O}$$

Zur Vereinigung der Kieselsäure mit dem Kalk in obigem Verhältnisse ist eine sehr hohe Temperatur erforderlich, und eine wahre Schmelzung kann man mit keinem der Gasöfen und auch nicht mit dem Deville'schen Ofen herbeiführen. Bei niederen Temperaturen, die dem Kegel Nr. 21 entsprechen, bildet sich allmählich das Orthosilicat, wobei eine Sinterung eintritt. Dass eine Vereinigung stattgefunden, ergibt sich schon daraus, dass sich die gesinterte und gepulverte Masse mit Wasser gar nicht löscht. — Das einmal gebildete Orthosilicat hat das Bestreben, bei höheren Temperaturen in das Metasilicat überzugehen, wobei die Hälfte des Kalkes gewissermaassen halbgebunden erscheint; ein Process, der umkehrbar ist, sobald die Hitze wieder nachlässt. Es ist also

$$\mathrm{Si}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{Ca}\rightarrow \\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{Ca}\leftarrow\end{array}\right. \qquad \mathrm{SiO}\left<\begin{array}{l}\mathrm{O\,.\,Ca}\\ \mathrm{O\,.\,Ca}\end{array}\right>\mathrm{O}$$

Diese Umwandlung setzt eine gewisse Beweglichkeit der Molecüle voraus, findet daher leicht und vollständig erst dann statt, wenn die Masse mindestens erweicht ist. Die Umkehrung des Processes bedarf ebenso eines gewissen Grades der Beweglichkeit und auch einer gewissen Zeit, daher bei plötzlicher Abkühlung die Metaconstitution erhalten bleibt, während im gegentheiligen Falle eine mehr oder weniger vollständige Rückbildung bis zur eingetretenen Starre stattfindet. Man erhält also bei jenen Temperaturen, bei der die Mischung ($SiO_2 + 2CaO$) schmilzt oder doch erweicht, durch plötzliche Abkühlung (Granuliren) einen kräftigen Hydraulit; bei niedereren Temperaturen oder durch langsames Abkühlen der Schmelze ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen, von denen die Orthoverbindung allem Anscheine nach krystallinisch erstarrt und wegen der auftretenden Spannung der ungleichartigen Masse ein Zerfallen herbeiführt. Das zerfallene Product hat je nach der Menge unversehrt gebliebener Metaverbindung gar keine oder nur schwach hydraulische Eigenschaften und bindet gar kein oder sehr wenig Wasser. Dieses Zerrieseln zeigt nur das Bicalciumsilicat. — Es ist auffällig, dass Hochofenschlacken, deren Sättigungsgrad kleiner als 2 ist,

die also neben SiO_2, 2CaO und Al_2O_3, 2CaO auch viel SiO_2, CaO enthalten, leicht zerfallen. Es scheint, dass dasselbe von einem chemischen Umwandlungsprocess beim Abkühlen begleitet oder gar veranlasst wird; es wäre also möglich, dass beispielsweise eine Entmischung nach folgender Gleichung erfolgen dürfte:

$$SiO_2, 2CaO + SiO_2, CaO + Al_2O_3, 2CaO = 2(SiO_2, 2CaO) + Al_2O_3, CaO.$$

Dieser Process, der an die Entglasung des Glases erinnert, mag auch beim Abkühlen des Cementes stattfinden und wird vielleicht angeregt durch das Krystallisationsbestreben des Dicalciumorthosilicates. — Der Abbau des Dicalciumsilicates erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$SiO{<}{\begin{matrix}O.Ca.OH\\O.Ca.OH\end{matrix}} = SiO{<}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}{>}Ca + CaO_2H_2$$

Monocalcium. Metasilicat.

Daher das in Cementmörteln vorhandene Kalkhydrat. — Bei den Versuchen Tricalciumsilicat, $SiO_2.3CaO$, zu erhalten, bestand das erhaltene Product aus Kalk, Dicalciumorthosilicat und Dicalciummetasilicat. — Es wurden dann verschiedene Verbindungen dargestellt, u. A. Dicalciumferrit, Fe_2O_3, 2CaO. — Dann wurde Portlandcement von Züllchow untersucht:

		Proc.	Molecüle	Summen
SiO_2	Säuren-Anhydride	23,40	0,387	0,462
Al_2O_3		6,07	0,059	
Fe_2O_3		2,51	0,016	
SO_3		1,45	0,018	0,018
CaO	Basen	63,87	1,140	1,165
MgO		0,97	0,024	
K_2O		0,80	0,008	0,028
Na_2O		1,22	0,020	
		100,29		

Nicht alle diese Bestandtheile liefern hydraulische Verbindungen, so z. B. die Alkalien, welche mit Kieselsäure ein wasserlösliches Alkalisilicat bilden. Es benöthigen also die 0,028 Mol. Alkali 0,028 Mol. SiO_2 und es bleiben für die Bildung des Kieselsäurehydraulites übrig

$$0{,}387 - 0{,}028 = 0{,}359 \text{ Mol. } SiO_2.$$

Das SO_3 bildet ferner mit dem Kalke Gyps; somit benöthigen 0,018 Mol. SO_3 0,018 Mol. CaO, für die Bildung der Hydraulite erübrigen

0,462 — 0,028 = 0,434 Mol. Säuren und
1,165 — 0,018 = 1,147 „ Basen (alkal. Erden).

Daraus berechnet sich ein Sättigungsgrad von

$$1{,}147 : 0{,}434 = 2{,}64.$$

Da derselbe die Grenzzahl 2 überschreitet, so sind alle Säuren, welche Hydraulite bilden, als Dicalciumverbindungen in Rechnung zu setzen, und es bleibt noch immer ein Ueberschuss von

$$1{,}147 - 2 \times 0{,}434 = 0{,}279 \text{ Mol.}$$

Kalk und Magnesia übrig. — Aus den molecularen Mengen der einzelnen Bestandtheile ergibt sich die Zusammensetzung und der Wasserbedarf wie folgt:

Zusammensetzung in Molecülen		Wasserbedarf in Molecülen
0,028 $\left(\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\} SiO_3)$	. . . . .	—
0,018 $CaSO_4$	. . . .	0,018
0,359 SiO_2, 2 CaO	. . . . .	0,359
0,059 Al_2O_3, 2 CaO	4 × 0,059 =	0,236
0,016 Fe_2O_3, 2 CaO	4 × 0,016 =	0,064
0,024 MgO	. . . .	0,024
0,254 CaO	. . . .	0,254
		0,955

Setzt man in die Formeln die dazu gehörigen Werthe ein, so enthält der Portlandcement

	Proc.	
$\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\} SiO_3$	3,43	(als Natronsilicat berechnet)
$CaSO_4$	2,45	
SiO_2, 2 CaO	61,89	
Al_2O_3, 2 CaO	12,14	
Fe_2O_3, 2 CaO	4,35	
MgO	0,97	
CaO	14,22	
	99,95	

100 Th. dieses Cementes erfordern nach Obigem 0,955 Mol., das sind 17,19 Th. Wasser und geben 117,19 Th. Cementhydrat, in welchem 1719 : 117,19 = 14,67 Proc. Hydratwasser enthalten sind. Von den 0,955 Mol. Hydratwasser gehören 0,018 Mol. dem Gyps, der in seiner hydraulischen Modification nur 1 Mol. H_2O aufnimmt, es bleiben also 0,937 Mol. übrig, welche Bestandtheile der verschiedenen Hydrate des Kalkes, der Thonerde und des Eisenoxydes sind. Daraus lässt sich berechnen, welche Mengen von Kalkhydrat die einzelnen Verbindungen abspalten werden; sie betragen für

das Kalksilicat die Hälfte, d. i.	0,1795 Mol.
„ Kalkaluminat die ganze Menge, d. i.	0,1180
„ Kalkferrit die ganze Menge, d. i. .	0,0320
den freien Kalk	0,2540
	0,5834

Es bilden sich demnach im Ganzen 0,5834 × 74 = 43,179 Th. Kalkhydrat, die in 117,19 Th. Cementhydrat enthalten sind, und das macht 4317,9 : 117,19 = 36,8 Proc. Kalkhydrat. — Des Vergleiches halber wird erwähnt, dass in dem Hydrate der Verbindung SiO_2, 2CaO, d. i. (SiO_2, CaO + CaO_2H_2) 38,8 Proc. Kalkhydrat enthalten sind. — Mit diesem Portlandcement wurden mehrere Hydratisirungsversuche vorgenommen mit Mengen von nur 2 g und in den nachstehend angegebenen Zeiten folgende Hydratwassermengen gefunden:

Tage		Proc.
1	. . . . .	4,30
2	. . . . .	6,47
7	. . . . .	11,32
21	. . . . .	14,44
30	. . . . .	14,44

Wie man sieht, stimmen die letzten zwei Zahlen mit der theoretisch abgeleiteten Wassermenge von 14,67 Proc. überein. — Von diesem Cemente wurde auch ein Ballen geformt, welcher 30 Tage im Wasser liegen blieb, dabei ungemein hart wurde und nach dieser Zeit nur 10,52 Proc. Hydratwasser enthielt. — Zu diesen von Fürstel gemachten Versuchen und Berechnungen ist hinzuzufügen, dass hierbei die Thonerde stets als Al_2O_3, 2CaO und nicht als Al_2O_3, 3CaO in Rechnung gesetzt wurde, wie Letzteres meist geschieht. Gegen die Annahme der letzteren gesättigten Verbindung wäre ja vom chemischen Standpunkte nichts einzuwenden, wenn man den Cement bei jenem Hitzegrade brennen würde, der zur gänzlichen Vereinigung der Thonerde mit so viel Kalk erforderlich ist. Bei gesinterten Producten, die man aus Mischungen von $Al_2O_3 + 3CaO$ erzielte, ist man durchaus nicht sicher, ob dieselben Tricalcium-Aluminat sind, da ja der Kalk als solcher auch ein gesintertes Aussehen bekommt. — Für die Natur des Portlandcementes und seiner Eigenschaften ist es auch ganz gleichgültig, ob sich die Thonerde als Dicalcium- oder Tricalciumverbindung darin befindet, da ja schon im ersten Falle der ganze Kalk beim Hydratisiren fast augenblicklich abgespalten wird. Das Tricalcium-Aluminat wird sich beim Löschen mindestens ebenso energisch verhalten und es ist praktisch dasselbe, ob man sich ein Drittel des Kalkes als frei oder gebunden denkt. — Angenommen, es wäre in dem untersuchten Portlandcemente, die Thonerde wirklich als Tricalciumverbindung zugegen, so würden von den frei gedachten 0,254 Mol. Kalk, den die Rechnung ausweist, zu den 0,059 Mol. Al_2O_3, 2CaO noch 0,059 CaO hinzuzufügen sein und dann würde als Rest $0,254 - 0,099 = 0,195$ Mol. CaO verbleiben, was $0,195 \times 56 = 10,92$ Proc. freiem Kalke für diesen Fall entspricht. — Es bleibt also immer ein Kalkrest übrig, den man nicht unterzubringen weiss; es wäre denn, dass man die Kieselsäure als sechswerthig annehmen wollte. — Es wurde schon früher (J. 1898, 738) berichtet, dass die Gegenwart von freiem Kalke die Erhärtung bez. das Quellen sehr begünstige, und da die hochbasischen, kalkliefernden Verbindungen des Portlandcementes den Angriffen der Feuchtigkeit und der Kohlensäure beim Lagern ohnehin ausgesetzt sind, so ist es zweckmässig, wenn ein gewisser Kalkvorrath da ist, um den durch die Kohlensäure entstandenen Kalkabgang zu decken. Ausserdem kommt der Portlandcement bei seiner Verwendung immer mit kohlensäurehaltigem Wasser zusammen, wodurch viel Calciumcarbonat gebildet wird. Die anfängliche alkalische Reaction des entstehenden Hydrates nimmt rasch ab, wodurch der Quellungsprocess eine gewisse Einschränkung erfahren muss, was besonders in jenen Fällen nachtheilig ist, wenn die Cemente langsam binden und erhärten. — Der

grosse Kalküberschuss der Cemente ist vielleicht schon bei ihrer Darstellung von Nutzen, und es ist nicht ausgeschlossen, dass sich alle seine hydraulischen Verbindungen erst dann leicht und bei niedrigeren Temperaturen bilden, wenn ein Plus von Kalk da ist. Die Gegenwart von freiem Kalke in den Cementen wird von Vielen geleugnet und Rebuffat führt gegen diese Annahme an, dass der freie Kalk durch sein Löschen und die hierdurch herbeigeführte Volumvergrösserung ein Rissigwerden des in Erhärtung begriffenen Hydrates herbeiführen müsste. Dieses Argument ist nicht stichhaltig, denn es beruht ja doch der ganze Erhärtungsprocess auf einer Volumvermehrung oder Quellung. Der freie Kalk, der sich gleich im ersten Stadium der Erhärtung löscht, wie das Kalkaluminat, so lange die Masse poröse genug ist und dem inneren Druck nachgeben kann, bewirkt gewiss keine Rissebildung; eher wäre in dieser Beziehung das Dicalcium-Metasilicat zu fürchten, welches sich träge löscht, aber nur die Hälfte des Kalkes abspaltet. Solche Risse treten bei vollkommener Abwesenheit von Aetzkalk auch dann ein, wenn das Pulver mit zu wenig Wasser angemacht wurde, das Hydrat zu dicht ausfiel. Durch das stetige Hydratisiren und Quellen war schliesslich kein Platz im Inneren vorhanden, um die anschwellenden Massen aufzunehmen, so dass zuletzt Risse entstehen mussten. — Die Analogie zwischen Portlandcement und Schlackencement besteht darin, dass letztere ein absichtlich bereitetes Gemisch von Kalk und hochbasischer Schlacke ist, während bei ersterem diese beiden Bestandtheile aus dem Brennprocess hervorgehen. Es wurde nachgewiesen, dass bei dem Schlackencement der zugesetzte Kalk keine Verbindung eingeht, und wenn dennoch eine Erhärtung stattfindet, so muss der Kalk lediglich die Quellung begünstigen oder gar hervorrufen. — Um die Nothwendigkeit von freiem Kalke in den Cementen darzuthun, wurde Portlandcement mit verdünnter Salzsäure theilweise zu entkalken gesucht und dabei gefunden, dass der Rest insofern der basischen Schlacke gleicht, als er nur dann erhärtet, wenn man ihn in die Lösungen alkalischer Erden oder Alkalien bringt. In der Hauptsache wird schon durch die Einwirkung des Wassers allein ein Abbau des Kalkaluminates als der zerlegbarsten Verbindung stattfinden unter Bildung von Thonerde- und Kalkhydrat. Viel später kommt das Dicalcium-Metasilicat an die Reihe unter Bildung von Monocalciumsilicat und Kalkhydrat. Der freie und der abgespaltene Kalk werden von Salzsäure in Beschlag genommen, so dass schliesslich in der Hauptsache nur ein Gemenge von CaO, SiO_2 mit Al_2O_3, $2H_2O$ und den unangegriffenen Cementkörnchen zurückbleibt. Von dem ursprünglichen Cemente blieben also zwei quellende Verbindungen übrig, aber jene Substanz, welche diese Quellung begünstigt, ist nicht mehr in zureichender Menge vorhanden. Dass die später in Kalkwasser erhärteten Reste nicht die sonstige Härte erreichen konnten, ist ja selbstverständlich, weil bereits bei der Entkalkung eine Quellung eingetreten war und die weitere Verdichtung nur mit dem Rest der treibenden Kraft bewerkstelligt werden musste; auch ist dabei die Mitwirkung des Kalkes verloren ge-

gangen. — Die verschiedenen Hydraulite enthielten allerdings keinen freien Kalk und sind doch im reinen Wasser gut erhärtet. Dieser Widerspruch klärt sich leicht dadurch auf, dass alle Proben in Stöpselgläser aufbewahrt, also der Wirkung der kohlensäurehaltigen Atmosphäre entrückt waren. Der abgespaltene und erhalten gebliebene Kalk des alkalischen Wassers war es nun, welches die durch das Wasser hervorgerufene Quellung zu begünstigen vermochte. Wenn einmal die Erhärtung so weit gediehen ist, dass der Cementkörper ganz dicht geworden, dann wird weder das kohlensäurehaltige Wasser noch die kohlensäurehaltige Atmosphäre die Wirkung des im Inneren befindlichen Kalkhydrates merklich schwächen können. — Der Einfachheit halber sei zunächst angenommen, dass die Mischung nicht den gewöhnlichen, eisenschüssigen, alkalihaltigen Thon, sondern reinen Kaolin und ebenso reines Kalkcarbonat enthalte, so wird aus der Thonsubstanz, dessen Zusammensetzung der Formel

```
               O
HO.SiO.Al/   \Al.SiO.OH
         |     |
        OH    OH
```

entspricht, durch die Einwirkung zweier Mol. Kalk zunächst die Kalkverbindung des ganzen Atomcomplexes gebildet, d. i.

```
               O
O.SiO.O.Al<   >Al.O.SiO.O
|              Ca        |
|_____________ Ca _______|
```

Diese nur vorübergehend gebildete Verbindung wird aber durch ein drittes Kalkmolecül in die drei Kerne der Kieselsäure und Thonerde gespalten unter Bildung von

$$2(SiO_2, CaO) \text{ und } Al_2O_3, CaO,$$

wobei der ursprüngliche Sättigungsgrad $^2/_3$ auf 1 gesteigert wird. Der gebildete kieselsaure Kalk ist kein Hydraulit, wohl aber von quellenden Eigenschaften; namentlich wenn Kalk gegenwärtig ist. Das Monocalcium-Aluminat ist ein Hydraulit, der Kalk abspaltet unter Bildung von quellendem Thonerdemonohydrat. Durch fortgesetzte Einwirkung eines weiteren Kalkvorrathes entstehen aus den beiden Monocalcium-Verbindungen nach und nach die mehr gesättigten Hydraulite d. s. $(SiO_2, 2CaO)$ und $(Al_2O_3, 2CaO)$ und falls noch ein Rest da wäre, wird dieser im todtgebrannten Zustande in dem Klinker zurückbleiben. — In den gewöhnlichen Fällen wird aber die Cementmischung ausser der Thonsubstanz freie Kieselsäure, ferner Eisenoxyd und Alkalien enthalten, aus denen sich durch die Hitze gesättigte Verbindungen bilden müssen. Das Endresultat besteht demnach stets in der Bildung der hydraulischen Verbindungen der Kieselsäure, der Thonerde, des Eisenoxydes neben etwas Alkalisilicat, von denen die letzteren zwei die Schmelz- oder Sinterungstemperatur nicht unbeträchtlich herabdrücken dürften. Uebrigens ist schon ein Gemisch von Kalk- und Thonerdesilicat schmelzbarer als jeder

der zwei Bestandtheile für sich. Endlich bleibt bei Anwendung eines Kalküberschusses dieser unverbunden zurück, welcher wahrscheinlich an dem Gelingen des Processes einen gewissen Antheil haben mag. Selbstverständlich wird das Verhältniss aller dieser in der Hitze gebildeten Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung der Rohmischung und zum Theile von der Temperatur und der Dauer des Brandes abhängig sein.

Die spec. Wärme des Cementes war nach F. Hart (Thonzg. 1901, 1157):

Klinker-Cement (Handelswaare)	0,186	bei 27,5 bis 40°
Berliner Normalsand	0,184	bei 30 bis 45°
Abgeb. Portlandcement nach 28 Tagen	0,271	bei 28,5 bis 30°
1 Cement + 3 Normalsand nach 28tägiger Erhärtung (grob gepulvert)	0,2241	bei 30 bis 35°

Die Zusammensetzung des zu den Versuchen verwandten Cementes war:

SiO_2 = 22,0 Proc.
R_2O_3 = 12,8 „
CaO = 62,9 „
MgO = 1,0 „

Kalk, Mörtel künstliche Steinmassen.

Gewinnung von Kalkhydrat und Kohlensäure. Der Ofen von Ch. Westphal (D. R. P. Nr. 116 674) besteht aus einer oder mehreren neben einander stehenden Retortenröhren *A* (Fig. 155 und 156) mit einem Kopf *B*, auf welchen ein mittels Drehschiebers *C* abgeschlossener Fülltrichter *F* luftdicht aufgesetzt ist. Seitlich schliesst sich an den Fülltrichter ein Stutzen *E* für die austretende Kohlensäure an. Das Retortenrohr *A* endigt unten in einem schrägen Schacht *D*, welcher durch einen Rost abgeschlossen ist. Um den zur Umwandlung des gebrannten Kalkes in Kalkhydrat dienenden Wasserdampf einzuführen, besteht der Rost aus mehreren in einander geschobenen Röhren, deren innere *r* mit der Dampfheizschlange *S* verbunden sind, während die äusseren, den Rost bildenden Röhren durchlöchert sind und mit Handgriff durch das Mauerwerk nach aussen ragen, um von hier aus zur Erleichterung des Materialdurchlasses hin- und hergeschoben werden zu können. Unter dem Rost liegt ein Rohr *H* mit einer Misch- und Förderschnecke *J*. Das Rohr *H* besitzt eine kleine

Fig. 155.

Fig. 156.

Austrittsöffnung *x*, welche durch das gebrannte pulverförmige Material geschlossen wird, um den Lufteintritt zu verhindern. Seitliche, in das Rohr *H* mündende Röhren ermöglichen eine Zuführung von Sand, um in dem Rohr *H* heisses Kalkhydrat mit Sand mischen zu können. — Der Retortenofen wird durch die im Generator *M* erzeugten Gase erhitzt, welche in dem Raum *Q* zur Verbrennung gelangen und in den Kanälen *V* die Retorte umspülen. — Der Kalk wird durch Fülltrichter *F* in die Retorte *A* eingeführt, hier durch die in den Kanälen *Q* und *V* strömenden Gase des Generators *M* erhitzt und gebrannt. Der in der unteren Zone der Retorte gar gebrannte Kalk fällt in den Schacht *D* und auf die den Rost bildenden Röhren *R*, durch welche der aus der Heizschlange *S* kommende Wasserdampf strömt. Der heisse Kalk wird hierbei abgekühlt, zerfällt in Pulverform und gelangt durch den Rost hindurch nach der Schnecke *J*, welche den Kalk nach der Ausgangsöffnung *x* befördert. Da das Material hier einen Widerstand findet und die Schneckenbewegung eine comprimirende Wirkung ausübt, so wird die Oeffnung *x* luftdicht abgeschlossen.

Gebrannter Weisskalk wird dadurch wassererhärtend gemacht, dass nach E. Cramer (D. R. P. Nr. 118856) der gepulverte Kalk gleichmässig mit weniger Wasser oder Dampf in Berührung gebracht wird, als zur Ueberführung in das Hydrat nothwendig ist.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 119 176 wird pulverförmiger Aetzkalk mit trocken gelöschtem Kalk zusammen gemischt.

Schachtofen zum Brennen von Gyps. Nach F. Timm (D. R. P. Nr. 123 376) befindet sich im Innern des Ofens der Heizraum, welcher aus Röhren o. dgl. besteht. Die erhitzte Luft durchstreicht im Gegenstrom die in dem ringförmigen Nutzraum befindlichen Steine.

Zur Herstellung von gutem Stuckgyps lässt man nach L. Perin (D. R. P. Nr. 120 601) über gepulverten und vorgetrockneten Rohgyps in einem Ofen Heizgase, deren Wärme höher als 170° ist, derart hinwegstreichen, dass der mit den Gasen in Berührung kommende Theil des Rohgypses todt gebrannt, der unmittelbar darunter liegende Theil gar gebrannt und der Rest, der von der Wärmequelle zu weit entfernt ist, nur theilweise von seinem Hydratwasser befreit wird. — Trommelofen (D. R. P. Nr. 113 297).

Herstellung künstlicher Steinmassen aus gebranntem Gyps. Nach C. Raspe (D. R. P. Nr. 116 610) wird diese leicht formbare, steinartige Masse in der Weise hergestellt, dass Gyps mit den Oxyden oder Hydroxyden des Magnesiums, Aluminiums oder Zinks und mit Phosphorsäure oder mit sauren phosphorsauren Lösungen der genannten oder ähnlicher Oxyde gemengt wird.

Nutzbarmachen von gebranntem Gyps aus gypshaltiger Waare. Nach G. Nichols (D. R. P. Nr. 117 960) wird das bekannte Verfahren, Gyps aus gypshaltiger Waare durch Brennen und Benetzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser wieder nutzbar zu machen,

dadurch wesentlich verbessert, dass die Benetzung erfolgt, während der gebrannte Gyps noch heiss ist.

Gyps und Anhydrit besprach F. Weigert auf der letzten Naturforscherversammlung. Man kennt 1. Gyps $CaSO_4$, $2H_2O$, 2. das Halbhydrat $CaSO_4$, $^1/_2H_2O$, 3. das krystallinische natürliche Anhydrit $CaSO_4$, das durch Wasserentziehung aus Gyps in Lösung sich bildet, 4. das amorphe lösliche Anhydrit, das bei trockener Entwässerung entsteht. Für die Umwandlung:

$$CaSO_4, 2H_2O \leftrightarrows CaSO_4, {}^1/_2H_2O + 1^1/_2H_2O$$

wurde der Umwandlungspunkt zu 107,2° bestimmt. Anhydrit ist stabiler als Halbhydrat. Die Umwandlungstemperatur ergab sich zu 74,1°, bei Gegenwart einer gesättigten Kochsalzlösung zu 32,2°. Die letzte Modification, das amorphe Anhydrit, erhärtet bei niederer Temperatur mit Wasser unter Bildung von Gyps, während das krystallinische Anhydrit erst nach sehr langer Zeit sich hydratisirt. Während das krystallinische Anhydrit ausschliesslich bei Gegenwart von flüssigem Wasser entsteht, bildet sich das amorphe Anhydrit nur beim trockenen Erhitzen. Der Umwandlungspunkt liegt bei 89°. Bei Gegenwart von Wasser oder Salzlösungen bildet sich in genügend langen Zeiträumen nur krystallinisches Anhydrit und Gyps.

Pariser Gyps bespricht M. Gary (M. Vers. 1901, Heft 1). Das Brennen und Mahlen des Gypses geschieht in der einfachsten Weise.

Zur Herstellung von künstlichem Marmor wird nach Angabe der Immobilienbank (D. R. P. Nr. 125 006) zunächst auf eine glatte Unterlage eine der Grundfarbe des Marmors entsprechend gefärbte Masse aus Cement, Gyps oder sonstigem erhärtenden Material aufgetragen. In der so erzeugten Platte werden nun zwecks Herstellung von Adern durch Zerbrechen der Platte Risse gebildet und diese mit anders gefärbter Mörtelmasse ausgefüllt.

Zur Herstellung von weissem Cement wird nach K. Müller (D.R.P. Nr. 116 056) ein Gemenge von Gyps und Magnesiumsulfat mit gebrannter Magnesia versetzt. Je nach der Grösse des Zusatzes kann man einen beliebigen Härtegrad der Masse erzielen.

Das Verfahren zur Herstellung fester Massen aus Stoffen, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, z. B. aus Hydraten des Aluminiums, der alkalischen Erden oder des Magnesiums, wird nach V. Karavodine (D. R. P. Nr. 117 343) in der Weise ausgeübt, dass diese Stoffe für sich, oder in Vermengung mit mineralischen Faser- oder Pulverstoffen in Formen gebracht und unter so starker Erhitzung, dass das Hydratwasser ausgetrieben wird, einem starken Pressdruck unterworfen werden.

Filterkörper werden nach Delphin (D. R. P. Nr. 117 311) dadurch hergestellt, dass fein zerkleinerter Syenit mit Wasser angefeuchtet, in Formen gepresst, getrocknet und gebrannt wird.

Die Herstellung von Mörtel aus Kalksteingerölle führenden Kiesen geschieht nach O. Friz (D. R. P. Nr. 117 937) in der Weise, dass

die ganze Masse, also ohne vorheriges Auslesen der grossen Kalksteingerölle aus den übrigen Geschieben, gebrannt, zerkleinert und unter Zusatz der nöthigen Wassermenge auf einem Kollergange gelöscht, gemahlen und gemischt wird.

Die Herstellung von Mörtel oder künstlichen Steinen aus Kalk und einem löslichen Silicat geschieht nach M. Lorenz (D. R. P. Nr. 120471) dadurch, dass zunächst zwecks Ueberführung der Kieselsäure in eine leichter verbindungsfähige Form das Silicat, z. B. Wasserglas, mittels eines Salzes eines in der Reihe der elektronegativen bis elektropositiven Metalle vor dem Calcium stehenden Metalls, z. B. des Eisens, zersetzt und die Kieselsäure an dieses Metall gebunden wird, worauf sie letzterem durch zugesetzten Kalk unter Bildung von Kalksilicat wieder entzogen wird.

Gegenstände aus granulirter Hochofenschlacke werden nach J. C. Meurer (D. R. P. Nr. 120281) in der Weise hergestellt, dass die gepulverte Schlacke mit Kalkwasser oder mit Wasser ohne Kalkgehalt angefeuchtet, in dicht verschlossene Formen gefüllt und in denselben der Wirkung von Heisswasser oder Wasserdampf ausgesetzt wird. Unter Einwirkung des hierdurch erhitzten Kalkwassers oder Wassers sucht nun die Schlacke ihr Volumen zu vergrössern; durch die sie umschliessende feste Form hieran aber gehindert, verdichtet sie sich in sich selbst und erhärtet zu einem steinartigen Gegenstand.

Herstellung von Bausteinen nach Art der Tuff- oder Schwemmsteine. Nach W. Denner (D. R. P. Nr. 116055) werden Bausteine, die als Ersatz der echten Schwemmsteine dienen, in der Weise hergestellt, dass die üblichen Füllstoffe, wie Koks, Schlacken, Bimssand u. s. w. mit Stuckgyps, welchem zur Erhöhung der Festigkeit hydraulischer Kalk oder Kalkhydrat zugesetzt werden kann, unter Umrühren nur so weit angefeuchtet werden, als zur Bildung von Klümpchen nöthig ist. Die so hergestellte noch bröcklige körnige Masse wird nun schnell in Formen geschlagen oder gepresst und kurze Zeit stehen gelassen, worauf sie als nahezu feste Masse den Formen entnommen wird.

Herstellung von Stuck. Nach R. Meyer (D. R. P. Nr. 119292 u. 121765) wird die Stuckmasse aus einem Gemisch von Kreide, Kartoffelmehl, gelöschtem Kalk, Textilmaterialien und nicht verseifbaren Oelen oder fettartigen Stoffen nach dem Kochen mit Käsestoff versetzt.

Marmorartige Masse wird nach Sborowitz (D. R. P. Nr. 119837) in der Weise hergestellt, dass 1500 Th. eines anorganischen Farbstoffes mit 150 Th. Faserasbest, der in bekannter Weise mit einer Lösung von 50 Th. Schellack und 100 Th. Spiritus getränkt ist, derart verknetet werden, dass sich der unlösliche Farbstoff zwischen die Asbestfasern setzt, die, nachdem der Spiritus aus der Masse verflüchtigt ist, als helle Adern auf dem farbigen Grunde erscheinen.

Säuredichte Gefässe. Nach B. Finkelstein (D. R. P. Nr. 122587) werden Gefässe, welche an Härte, Festigkeit und vor Allem

an Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren und viele Chemikalien die getheerten Gegenstände wesentlich übertreffen sollen, dadurch erhalten, dass man Sandstein, Ziegelsteine, Cementkörper und andere derartige poröse Körper mit Schwefel tränkt. Um eine möglichst weitgehende Durchtränkung des Steins und Ausfüllung seiner Poren mit Schwefel zu erreichen, trocknet man die fertig geformten Gegenstände, wie Gefässe, Platten, Bausteine u. s. w., durch Erwärmen gut vor und bringt sie dann noch warm in ein Bad von geschmolzenem Schwefel, dessen Temperatur man allmählich annähernd bis zu seinem Siedepunkt steigert. Die Gegenstände werden in dem Bade gelassen, bis der Schwefel genügend tief eingedrungen ist. Nach dem Erkalten der Gegenstände sind die Poren des getränkten Materials in Folge der Ausdehnung des erstarrenden Schwefels mit fester, erst über 100° schmelzender, säurebeständiger Masse vollständig ausgefüllt und die Härte und Festigkeit der so behandelten Gegenstände ist ausserordentlich erhöht.

Das Arbeitsverfahren bei der Herstellung von Kalksandsteinen von R. Fimmen (D. R. P. Nr. 117 254) unterscheidet sich von den bekannten Verfahren dadurch, dass an Stelle eines grossen feststehenden Härtekessels deren mehrere kleine und fahrbare Härtekessel folgendermaassen verwendet werden: Vor jedem Arbeitstisch werden auf Geleisen Härtekessel in passender Grösse und Form aufgestellt, die, nachdem sie mit den geformten Steinen gefüllt sind, mit der Dampfheizung verbunden und nach erfolgter Härtung der Steine nach der Steinverladestelle gefahren werden.

Die Erhärtung von Kalksandsteinen geschieht nach Pohl & Cp. (D. R. P. Nr. 117 352) in der Weise, dass die in Behälter eingesetzten geformten Steine, nachdem die Luft durch Dampf verdrängt ist, der Einwirkung von strömendem Dampf von atmosphärischer Spannung unter gleichzeitiger Erwärmung durch Heizvorrichtungen, wobei die Temperatur nach und nach auf 200° gesteigert wird, ausgesetzt werden.

Härtung künstlicher Steine mittels Gasen oder Dämpfen. Nach C. Hörisch (D. R. P. Nr. 121 325) leiden die bekannten Verfahren zur Härtung künstlicher Steine mittels Gasen oder Dämpfen namentlich bei grösseren Stücken vielfach an dem Uebelstande, dass das Härtemittel nicht genügend tief in den Stein eindringt. Zur Behebung dieses Nachtheiles wird dieses Härteverfahren in der Weise ausgeübt, dass die Gase oder Dämpfe zu der erhärtenden Steinmasse durch Zuleitungsrohre zugeführt werden, deren Mündungen fest auf die Steinflächen aufgesetzt werden, so dass also das Härtemittel gleichsam durch die Steine hindurchgeblasen wird.

Zum Trockenlöschen von gebranntem Kalk wird nach W. Olschewsky (D. R. P. Nr. 120 113) die erforderliche Menge Wasser durch Beimengung von feuchtem Sand zugeführt.

Die Härtung von Kunststeinen aus gebranntem Kalk und Füllstoffen mittels Kohlensäure unter Druck geschieht nach T. M. Thom (D. R. P. Nr. 122 023) in der Weise, dass die Zuführung der Kohlensäure

unter allmählich steigendem Druck in dem Maasse erfolgt, dass die Temperatur im Härtekessel dauernd auf ungefähr 32° erhalten wird.

Die Herstellung von Kalksandsteinen geschieht nach P. Lopatin (D. R. P. Nr. 120339) in der Weise, dass dem Gemisch aus Sand und Kalkmilch als weiteres Bindemittel eine Emulsion von Soda und Rückständen der Theerdestillation zugesetzt wird, worauf die Masse in bekannter Weise unter hohem Druck geformt und der Einwirkung von hochgespanntem, überhitztem Wasserdampf und Kohlensäure ausgesetzt wird. Es kommen auf $^3/_4$ k Soda etwa 4 *l* Theerdestillationsrückstände und 130 *l* Kalkmilch, und das Mischungsverhältniss mit dem Sand wird derartig gewählt, dass auf 100 Th. feinkörnigen Sand eine etwa 5 bis 10 Th. gelöschten Kalkes entsprechende Menge des Bindegemisches kommt. Aus der so hergestellten plastischen Mischung von Sand und Bindemitteln werden nach möglichst gleichförmigem Mischen des Ganzen Ziegel unter hohem Druck von etwa 250 Atm. in Formen gepresst. Die so hergestellten Ziegel werden auf kleine Wagen gebracht und zunächst bei einer Temperatur von 20° einige Zeit stehen gelassen. Sodann werden sie in einem Druckgefäss der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und überhitztem, trockenem Wasserdampf bei einem Druck von etwa 6 Atm. ausgesetzt, worauf die Steine sofort gebrauchsfertig sind.

Herstellung von Kalksandstein (Thonzg. 1901, 763). Nach Michaëlis ist jedes Silicat, in welchem die Kieselsäure nicht an Kalk und Magnesia bereits festgebunden ist, für die Erzeugung von Kunststeinen geeignet. Man hat die Befürchtung geäussert, dass ein mit Thontheilen versetzter Sand keine guten Steine ergebe. Es kann also so viel Thon in dem Sand enthalten sein, als da will, es gibt ein durchaus erhärtetes Product, natürlich nicht von grosser Dichtigkeit, wenn schliesslich gar kein Sand, sondern nur Thontheile in dem Material vorhanden sind. Jeder Thon, der vorhanden ist, wenn die genügende Menge Kalk angewandt wird, wird unbedingt in Hydrosilicat verwandelt. Ein Sand erfordert um so mehr Kalk zu seiner guten Erhärtung, je mehr Thon er hat; ein jedes Thontheilchen muss vollkommen in Hydrosilicat umgewandelt werden, wenn es nicht nachtheilig sowohl auf die Festigkeit als auf die Wetterbeständigkeit des Materials einwirken soll. Rationell ist es deshalb, wenn man billig produciren will, nicht ein Material anzuwenden, in dem viele Thonbestandtheile sind. Also jeder Sand, wenn er nur richtig durcheinander gemischt ist, ist zu brauchen, wenn er keine organische Substanz enthält. Rationell ist es immer, einen Sand zu nehmen, der so rein wie möglich ist. — Es kommt darauf an, einen möglichst dichten Stein zu erzielen. Je dichter der Stein ist, desto fester und wetterbeständiger ist er, desto geringer ist seine Wasseraufsaugungsfähigkeit. Es ist bekannt, dass das dichteste Material erhalten wird, wenn man in dem Sande $^2/_3$ grobe und $^1/_3$ feine Körner hat. Dabei ist zu berücksichtigen, dass von dem Sand in Abstrich gebracht werden muss der Kalk, den man zusetzt; denn der addirt sich als Bindemittel zu dem feinen Sand hinzu. Wenn man einen Sand mit 70 Proc. groben

und 30 Proc. feinen Körnern hat und 5 Proc. Kalk zusetzt, dann bekommt man 35 Th. feines Material und das Doppelte an grobem Sand. Damit wird man einen vorzüglichen, dichten, gut wetterbeständigen Stein erzielen.

Olschewsky betrachtet in jedem Falle den Kalk als den besten und billigsten, welcher bei gleichem Preise den höchsten Procentsatz an Calciumoxyd (CaO) hat. Voraussetzung ist, dass es sich um die Erhärtung von Kalksandsteinen unter Einwirkung von gespanntem Wasserdampf handelt. Bei den Verfahren, wo die Erhärtung von Kalksandsteinen an der Luft oder in nicht gespanntem Dampfe vor sich geht, haben sich hydraulische Kalke (Wasserkalke) nicht nur als zweckmässig, sondern vielfach sogar als nothwendig erwiesen. Will man bei einem Kalke die ausgeprägteste Kittkraft und das grösste Gedeihen herbeiführen und ausserdem volle Sicherheit dafür haben, dass hinterher beim Dämpfen der Steine keinerlei Volumenvergrösserung mehr eintreten kann, so führt man demselben die zur vollständigen Hydratisirung nothwendige Wassermenge gleichmässig bis ins Innere aller Stücke zu und dämpft ihn unter Hochdruck ab. Kalksandsteinfabriken, welche derartig abgelöschten Kalk verwenden, werden auch selbst bei verhältnissmässig schlechten Sandarten doch sehr gute Steine herstellen können, deren Qualität bei gleichem Kalkverbrauch stets eine weit bessere sein wird, als wenn man den Kalk nur in gewöhnlicher Weise an der Luft ablöscht.

Die Untersuchung eines 100 Jahre alten Mörtels ergab nach M. Störmer (Thonzg. 1901, 1622):

In Salzsäure Unlösliches	83,87
Kalkhydrat	—
Kohlensaurer Kalk	11,32
Kieselsäure, löslich	0,93
Thonerde und Eisenoxyd	1,53
Kohlensaure Magnesia	1,98
Wasser	0,10
	99,73

Daraus geht hervor, dass die Kieselsäure des Sandes nicht durch den Kalk aufgeschlossen worden ist, es muss vielmehr der kieselsaure Kalk der Mörtelmaterialien durch die Kohlensäure der Luft zersetzt worden sein.

Die Druckfestigkeit von Beton untersuchte H. Burchartz (M. Vers. 1900, Hft. 5). Zur Herstellung der Festigkeitsprobekörper wurde der vorher durch entsprechenden Wasserzusatz zu erdfeuchter Beschaffenheit angemachte und dann innig gemischte Mörtel mit eisernen Spateln von Hand in die Formen eingeschlagen. Die Betonprobekörper (Würfel von 20 cm Seitenlänge) wurden durch schichtenweises Einstampfen des vorher durch Mischen des Mörtels mit dem angefeuchteten Steinschlag bez. Schotter bereiteten Betons in die Form angefertigt. Die Proben erhärteten einen Tag (die Trass- und Kalkteigbetonproben zwei Tage) in der Form und drei Tage an der Luft im Zimmer. Sodann wurden die für die Wasserlagerung bestimmten Proben unter Wasser ge-

setzt, während die übrigen im Freien verblieben, ohne besonders gegen Witterungseinflüsse geschützt zu sein. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen sind in nachstehender Tabelle als Mittelwerthe aus 5 bis 10 Einzelversuchen angegeben. Die hinter den Festigkeitszahlen in runden Klammern gesetzten Zahlen sind die Raumgewichte der geprüften Körper. Z. B.:

Mischung in Raumtheilen	Druckfestigkeit in k/qc nach	
	28 Tagen	3 Monaten
1 Cement + 2 Bausand + 5 Granitsteinschlag	179,6 (2,346)	243,7 (2,350)
1 Cement + 3 Bausand + 6 Granitsteinschlag	130,1 (2,300)	199,8 (2,354)
3 Trass + 2 Kalkpulver + 4 Bausand + 14 Granitsteinschlag	34,2 (2,187)	42,2 (2,197)
1 Cement + 2 Bausand + 5 Ziegelsteinschlag	159,8 (2,027)	185,4 (2,067)
1 Cement + 3 Bausand + 6 Ziegelschlag	143,6 (2,027)	171,5 (2,030)
3 Trass + 2 Kalkpulver + 3 Bausand + 14 Ziegelsteinschlag	36,5 (1,846)	46,2 (1,925)
1 Cement + 2 Bausand + 5 Kieselschotter	183,2 (2,421)	255,2 (2,425)
1 Cement + 3 Bausand + 6 Kieselschotter	117,5 (2,396)	135,0 (2,446)
3 Trass + 2 Kalkpulver + 3 Bausand + 14 Kieselschotter	16,9 (2,177)	38,6 (2,163)

Untersuchung von Puzzolanen. Nach R. Feret (Thonzg. 1901, 187) können wegen ihrer physikalischen, chemischen und mechanischen Einflüsse die Puzzolanen als Zuschläge zum Portlandcementmörtel denselben sehr häufig verbessern und wird auch dadurch der Preis desselben verringert. Namentlich erhöhen die Puzzolanen die Sicherheit der Cemente, die zu Wasserbauten verwandt werden. — Zur Prüfung der Puzzolanen soll man je nachdem man die höchstmögliche Energie einer gegebenen puzzolanischen Substanz oder die gegenwärtige Energie eines zum Gebrauch fertigen Pulvers messen will, das zu prüfende Material entweder zu einer genau bestimmten Feinheit mahlen, oder mit dem Pulver arbeiten, wie es geliefert wurde. Die zweckmässigsten unmittelbaren Versuche sind derjenige der Homogenität, derjenige der Feinheit, die quantitative Bestimmung der löslichen Kieselsäure unter gewissen genau festzustellenden Bedingungen und die Bestimmung der Affinität zum Kalk. Die Versuche mit angefeuchtetem Mörtel verlangen die Anwendung eines reinen Fettkalkes, der vollkommen zu feinem Pulver gelöscht wurde und nicht mehr Wasser enthält, als das zu seiner Hydratisation erforderliche. Man kann einen normalen Fettkalk durch ein Maximum der gestatteten Unreinlichkeiten, kohlensauren Kalk mit eingeschlossen, einen bestimmten Feinheitsgrad und ein Maximum und Minimum des enthaltenen Wassers bestimmen. Die empfehlungswerthesten Versuche mit Brei- oder Mörtelproben sind der Abbindungsversuch, die Widerstandsfähigkeit, das annähernde Messen des während des Abbindens gebundenen Kalkes, und die Beobachtung der sich ergebenden Auflösung im Meerwasser.

Verfahren zur Entfernung der bei Reinigung von Graphit mit wässeriger Flusssäure entstehenden, im Graphit verbleibenden unlöslichen Fluorverbindungen von Gebr. Douglas (D.R.P. Nr. 119 592) ist dadurch gekennzeichnet, dass man den Graphit nach der Flusssäurebehandlung der Einwirkung von sauren Alkalisulfaten, insbesondere Natriumbisulfat, aussetzt und die so gebildeten löslichen Salze mit Wasser auswäscht.

Zur Herstellung von reinem Graphit mischt H. Langbein (D. R. P. Nr. 125 304) den rohen Graphit mit Fluorammon und behandelt ihn dann mit Schwefelsäure, schliesslich mit Natronlauge.

Aus bitumenfreiem Steinmaterial und Asphaltmehl bestehenden Pflasterkörper werden nach B. Löhr (D. R. P. Nr. 117 758) in der Weise hergestellt, dass das Steinmaterial vor der Mischung mit dem Asphaltmehl mit einer Asphaltbitumenhaut umhüllt wird.

Leichte und doch haltbare Nachbildungen von Körpern werden nach J. Finzen (D. R. P. Nr. 124 446) in der Weise hergestellt, dass man die Oberfläche des Körpers in mehrere von erhabenen Rähmchen begrenzte Theile eintheilt und zwischen die Rähmchen Lagen von Leinen, Papier oder Pappe und mit Gyps vermischten Klebstoff so einbringt, dass die Rähmchen mit der Masse fest verbunden werden. Es entstehen auf diese Weise mehrere einzelne von Rähmchen begrenzte Formtheile, die mit den an einander passenden Kanten zusammengesetzt und verbunden eine Nachbildung des Körpers ergeben.

Herstellung von Presslingen aus Theer, Colophonium, Asbest, Kaolin, Infusorienerde, Kalk und Faserstoffen. Nach W. Gelinek (D. R. P. Nr. 119 759) wird eine aus Steinkohlentheer, Colophonium, Asbest, Kaolin, Infusorienerde und Kalk bestehende Masse mit Faserstoffen (Cellulose, Holzmehl u. dgl.) vermischt und die erhaltene knetbare Masse unter hohem Druck gepresst.

Kunstmarmor von B. Neuburger (D. R. P. Nr. 116 261) besteht aus einem bekannten Gemenge von Kreidepulper, Leinöl und Leim, welches zwecks Erzielung eines gleichmässigen Gefüges mit Glycerin versetzt ist.

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

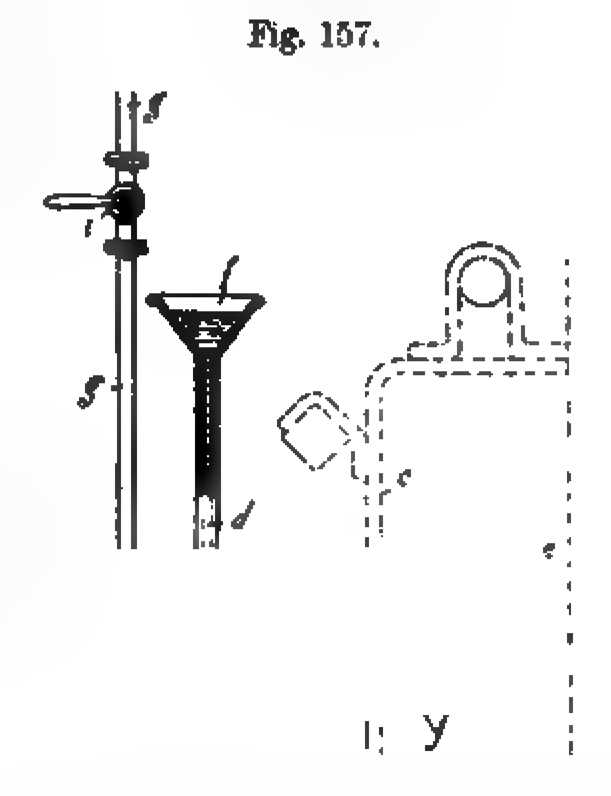
Schwefel, Schwefelsäure.

Ventilirter Schwefel. Nach L. Wacker (Chemzg. 1901, Nr. 42, Sonderabdr.) wurde durch A. Walter in Bagnoli bei Neapel vor einigen Jahren der sog. ventilirte Schwefel (zolfo ventilato) erstmalig auf den Markt gebracht, welcher 90 bis 95 Feinheitsgrade besitzt. Das Ventiliren geschieht in der Weise, dass fein gemahlener Schwefel durch ein Paternoster-Werk gehoben und demselben bei dem darauf folgenden Herabsinken ein kräftiger Luftstrom entgegengeführt wird. Die Luft trägt den staubförmigen Schwefel in grosse Lagerkammern, während grobe Theile sofort zu Boden fallen. Da jedoch der Schwefelstaub mit Luftsauerstoff gemischt leicht grössere Explosionen verursachen kann, so speist man den Ventilator nicht mit Luft, sondern mit einem Gas oder Gasgemisch, das thunlichst wenig Sauerstoff enthält. Am zweckmässigsten führt man Luft zu, deren Sauerstoffgehalt durch Ueberleiten über glühende Kohlen möglichst reducirt ist, d. h. es können direct Feuerungsgase Verwendung finden. Nach diesem Verfahren werden von der Firma Dr. Walter & Trewhella in Neapel und Catania jährlich etwa 5000 t ventilirt. Der so erhaltene Schwefelstaub ist von blassgelber Farbe und sieht dem präcipitirten Schwefel sehr ähnlich. Der Aschengehalt des ventilirten Schwefels beträgt, je nach der Qualität des Rohmaterials, etwa 1 Proc., welcher für die Hauptverwendung des Schwefels, gegen die Traubenkrankheit, belanglos ist.

Das Verfahren zur Erzeugung von Schwefelsäure von J. Potut (D. R. P. Nr. 122 920) ist dadurch gekennzeichnet, dass die durch einen Dampfstrahl zerstäubte Salpetersäure in das zwischen dem Gloverthurm und der nächsten Bleikammer befindliche Verbindungsrohr eingeleitet, um alle Theile der schwefligsauren Gasmasse gleichmässig zu oxydiren und zugleich die Salpetersäure möglichst schnell der Einwirkung der im Gloverthurm herrschenden Hitze zu entziehen. Die Vorrichtung besteht aus Rohr *d* (Fig. 157), welches unten in eine fein ausgezogene Düse *e* endigt und oben in einen Trichter *f*, in dem Salpeter-

säure sich befindet, die in einem feinen Strahle ständig aus der Düse *e* ausfliesst. Dampfzuleitungsrohr *g* ist am unteren Ende mit einer Platinspitze *h* versehen, die in der Richtung der Längsachse des Rohres *a* liegt und der Düse *e* sehr nahe steht. Die Dampfzufuhr kann durch einen Hahn *i* geregelt werden. Der aus der Platinspitze *h* austretende Dampfstrahl zerstäubt die aus der Düse *e* austretende Salpetersäure und treibt sie in das Bleirohr *a* und die Bleikammern *c*. Eine geneigte aus Thon oder Steingut hergestellte Rinne *j* dient zum Auffangen der aus der Düse *e* etwa austretenden einzelnen, nicht zerstäubten Salpetersäuretropfen, welche sonst eine Zerstörung des Bleirohres *a* verursachen würden. Durch diese Rinne *j* werden diese Salpetersäuretropfen in die Bleikammern geleitet, wo sie sich verdünnen und so unschädlich gemacht werden.

Fig. 157.



Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 125 665) wird statt Salpetersäure eine Lösung von Chilisalpeter zerstäubt in die Bleikammer getrieben.

Reform des Bleikammerprocesses. Th. Meyer (Z. angew. 1901, 1246) empfiehlt die in der Bleikammer entwickelte Wärme durch Wasserkühlung abzuführen. Nach seiner Ansicht von einem modernen Schwefelsäurekammersystem bildet den Mittelpunkt desselben eine Tangentialkammer von fast der gleichen Höhe wie ihr Durchmesser (z. B. 10 m h. $\times$ 11 m Durchm.); dieselbe ist mit einer reichlichen Zahl bleierner Wasserkühlröhren im Innern ausgerüstet. Das Tangentialrohr habe, um bei möglichst geringer Reibung die Gase mit möglichst grosser Stromgeschwindigkeit einzuführen, etwas düsenartige Gestalt. Es birgt in seinem Centrum ein Dampfspeiserohr; ein zweites befindet sich mit gleichfalls tangentialer Ausströmung an der gegenüberliegenden Wand, jedoch etwas niedriger. Die Säure werde auf etwa 50° Bé. (bei 15°) gehalten im Durchschnitt der Kammer. Um sie nach Erforderniss anzustärken, rüstet man das System mit 2 Gloverthürmen aus, durch welche die Röstgase in genau gleichmässigen parallelen Strömen mittels Drosselklappe und Anemometer hindurchgeleitet werden und von denen der eine zur Denitrirung der Nitrose und Gewinnung der für die Gay-Lussac's nöthigen 61°igen Säure, der andere eben zur Denitrirung und angemessenen Verstärkung der Kammersäure dient, wodurch zugleich die Salpeterverbrauchsziffer günstig beeinflusst wird. In diesem Falle erhält die Kammer natürlich 2 Tangentialrohre. — Zwischen Kiesöfen und Gloverthürmen sei eine gemauerte Tangential-

kammer eingeschaltet, die zu gleicher Zeit mischend, zugausgleichend und entstaubend wirkt, ohne nennenswerthen Zugwiderstand zu bieten. Hinter der Tangentialkühlkammer schliessen sich zunächst 1 bis 2 Reactionsplattenthürme an, die mit dünner Säure berieselt werden. Die hier gebildete, d. i. der überschiessende Theil der ablaufenden Säure, läuft mit der Nitrose zusammen auf den einen Glover. Auch die Salpetersäure lässt man natürlich über diesen in das System eintreten. Von den 2 hintereinander geschalteten Gay-Lussac-Thürmen sei der letztere jedenfalls vorwiegend mit Koks gefüllt, der erstere kann zweckmässig ein Plattenthurm sein; er hat neben seiner Function, zu absorbiren, vor Allem auch die, zu trocknen, und ist daher viel schwächer zu berieseln als der zweite. — Es war in Betreff der Anlagekosten von Tangentialkammern bemerkt, dass dieselben sich ziemlich gleich hoch pro Raumeinheit stellen, wie die der alten Kammern; einerseits kommt die Holzconstruction etwas theurer, andererseits stellt sich der mehr in die Höhe als in die Weite gehende Bau vortheilhafter. 3 Tangentialkammern von je 10 m Durchm. × 8 m h. = 625 cbm kosteten in Harburg:

an Blei, fertig gelöthet, 59,1 t à 360 Mk. . .	21 270 Mk.
„ Holzwerk (cbm etwa 64 Mk.) einschl. Löhne (Schicht etwa 6,50 Mk.)	11 170 „
„ Eisenmaterialien	300 „
„ verschiedenen Arbeitslöhnen, Beleuchtung u. s. w.	1 340 „
1875 cbm =	34 080 Mk.

das 11 t 50° Bé. Säure für 1 Tag leistende System, mit 10 Feinkiesöfen, Staubkammer, Glover, 3 Kammern, 2 Gay-Lussac's, einschliesslich Gebäude, Armaturen u. s. w., jedoch ohne Dampfkessel und Luftcompressor, kostete 108 bis 110 000 Mk. Ein anderes Tangentialsystem, bestehend aus Stückkiesöfen, 2 Glover, 6 Tangentialkammern = 2850 cbm, 2 Gay-Lussac's, mit Zubehör, in grossem soliden Fachwerkgebäude, stellte sich auf rund 170 000 Mk.

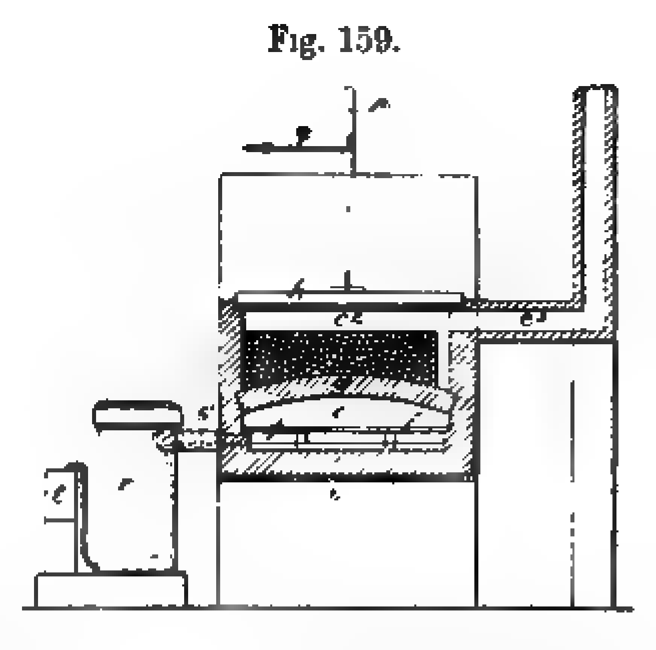
Zur Herstellung hochconcentrirter Schwefelsäure wird nach L. Kessler (D. R. P. Nr. 122 267) die Hochconcentration der vorconcentrirten Säure durch Oberflächenbestrahlung vermittels einer auf der Oberseite von Feuergasen bestrichenen Decke bewirkt, unterhalb welcher die Säure in geringem Abstande durch eine offene Wanne geleitet wird. Die Brenngase einer Koks- oder Steinkohlenfeuerung *a* (Fig. 158 u. 159) streichen über die Brücke *b* weg, durch einen langen niedrigen Kanal *c* mit gewölbter Decke *g* nach hinten, wo sie durch einen aufsteigenden Kanal c^1 in einen wieder nach vorn leitenden Kanal c^2 übertreten, der vorn durch Zug c^3 in die Esse mündet. Die Sohle *f* des Kanales *c* ist aus einem hitze- und säurefesten Material, am besten aus Gusseisenplatten, gebaut und bildet die Decke eines niedrigen Raumes, in welchem eine mit Blei ummantelte offene Wanne *s* aus einem Material angeordnet ist, welches heisser Schwefelsäure jeden Grades widersteht, z. B. aus Lavasteinen, natürlichem oder künstlichem Sandstein, Granit

u. s. w., unter Anwendung eines mit Alkalisilicat und Asbest hergestellten Bindemittels. Die Wanne ruht auf einer aus Eisenguss hergestellten Sohle *i*. Die Decke des Kanales c^3 ist ebenfalls aus Gusseisen hergestellt

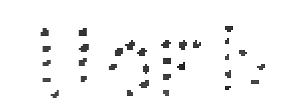
Fig. 158.

und trägt eine Wanne *h* aus Blei, in welche die einzudampfende Säure behufs Vorconcentration auf 60 bis 62° B. am vorderen Ende eingeleitet wird; am hinteren Ende ist sie durch eine Hebervorrichtung *j* bekannter Bauart mit einer Anzahl von Röhren *k* in Verbindung, welche die vorconcentrirte Säure in eine nach Art des Gloverthurmes mit Bimssteinstücken oder säurefesten Ziegeln ausgesetzte Kammer l^1 aus säurefestem Material treten

Fig. 159.



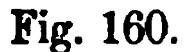
lässt, deren Boden mit Abflussöffnungen n^1 versehen, um welche herum der Boden aufgewulstet ist; in der Ebene der grössten Bodentiefe geht ein Abzugsrohr m^1 aus Blei ab; nur wenn dieses Rohr geschlossen ist, kann die Säure aus l^1 durch die Bodenöffnungen in die Wanne *s* abfliessen, die sich bis unter die Kammer l^1 erstreckt. Auf die Kammer l^1 kann eine zweite ähnliche säurefeste (aus Blei, Lava u. s. w. gebaute) und mit Koks von Reiskorngrösse gefüllte Kammer *l* angeordnet sein, welche durch ebenfalls umwulstete Bodenöffnungen *n* mit Kammer l^1 in Verbindung steht; auch vom Boden dieser Kammer geht ein Abzugsrohr *m* ab; sie ist ferner dicht mittels säurefesten Deckels geschlossen, der ein Abzugsrohr *p* für Dämpfe trägt, in welches zur Förderung des Abzuges bez. zur Verhinderung des Eindringens von Luft unter dem Essenzuge ein Dampfstrahlrohr *q* hineinragt. In diesem Falle treten die Röhren *k* in die Kammer *l* ein, wo sie in weitere Röhren k^1 münden,

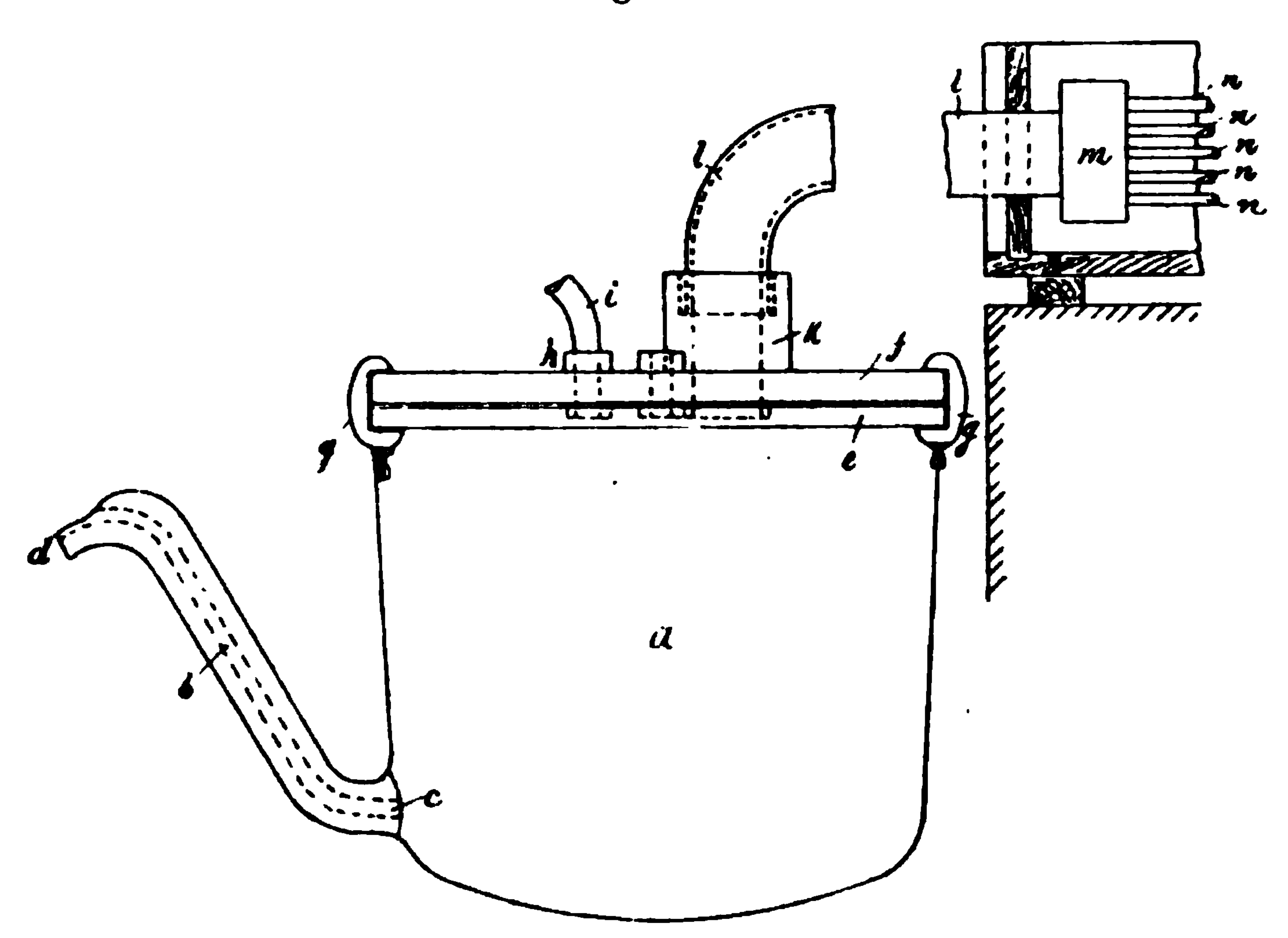


welche die Säure bis über die Bodenöffnungen *n* leiten. An der Ofenseite steht die Hochconcentrationswanne *s* durch ein seitlich abgehendes säurefestes Rohr s^1 (Lava und Bleifutter) über einen aus Blei hergestellten und mit hydraulischem Verschluss versehenen Kühler *r* mit bleiernem Sammelgefäss *t* für die fertig concentrirte Säure in Verbindung. Das Rohr s^1 ist mit einem Schieber oder anderer Stauvorrichtung versehen, mittels welcher die Wanne *s* mit der Säure bis nahe an die eiserne Bestrahlungsdecke *f* heran gefüllt gehalten wird. Je geringer der Abstand zwischen Säureoberfläche und Decke *f* ist, um so kräftiger verläuft die Verdampfung; der zweckmässigste Abstand ist 2 bis 6 cm. — Ist die Vorrichtung im Betrieb, so ziehen die Feuergase durch die Kanäle $c c^1 c^2$ nach der Esse, wobei sie die Bestrahlungsdecke *f* auf Rothglut erhitzen. Die Schwefelsäure fliesst vorn in die Vorconcentrationswanne *h* ein, aus welcher sie auf 60 bis 62° B. concentrirt über Hebervorrichtung *j* und Kammer l^1 in die Hochconcentrationswanne *s* an deren hinterem Ende einfliesst. Die in letzterer in Folge der kräftigen Bestrahlung mittels der rothglühenden Decke *f* entwickelten sauren Dämpfe treten in die Kammer l^1, wo sie Wärme an die ihnen aus der Wanne *h* entgegenrieselnde Säure abgeben, deren Zufluss mittels der Hebervorrichtung nach den Angaben eines durch den Deckel des Kühlers *r* in das Abflussrohr s^1 vor dessen Stauvorrichtung eingeführten Thermometers bemessen wird. Die durch die Kammer l^1 streichenden sauren Dämpfe verdichten sich zum grossen Theile; die aus ihnen verdichtete Säure fliesst mit der hereingekommenen Säure nach der Wanne *s* zurück, während die verbliebenen Dämpfe nach der Kammer *l* streichen, wo sich der restliche Säuregehalt abscheidet; die noch übrigen entsäuerten Dämpfe ziehen durch Rohr *p* ab. Die in Kammer *l* verdichtete Säure kann durch Rohr *m* abgezogen und nach der Wanne *h* zurückgeleitet werden, oder man lässt sie durch Schluss des Rohres *m* in die Kammer l^1 übertreten. — Will man die Rohre $m m^1$ nicht benutzen, so ersetzt man die mit umwulsteten Oeffnungen versehenen Kammerböden durch säurefeste Roste, deren Stäbe zur Stützung der Kammerfüllung hinreichend eng gestellt sind. Wo es vortheilhaft erscheint, kann man die Säure auch unmittelbar aus der Vorconcentrationswanne *h* in die Hochconcentrationswanne *s* leiten. — Beim gewöhnlichen Betriebe richtet man es so ein, dass ein kleiner Theil der Brenngase durch das Rohr *p* abströmt, um dem Entweichen von Säuredämpfen durch die Fugen der Bestrahlungsdecke *f* vorzubeugen. Man kann aber auch einen mehr oder weniger beträchtlichen Theil der Feuergase durch den Raum zwischen Wanne *s* und Decke *f* streichen lassen, indem man in letzterer entsprechende Oeffnungen an der Feuerbrücke vorsieht; man verbindet so Beheizung der Säure durch Bestrahlung mit Beheizung durch unmittelbares Bestreichen ihrer Oberfläche mittels der heissen Gase. — Die Vorrichtung lässt mancherlei Abänderung zu. So z. B. wird es in gewissen Fällen vortheilhaft sein, die Feuerung *a* seitwärts nach a^1 zu verlegen, so dass die von ihr in der Zeichnung eingenommene Vorderseite für die Reinigung der Bestrahlungsdecke *f* ver-

fügbar bleibt. — Wenn man die Vorrichtung mit Kohle befeuert, lässt sich eine erhebliche Brennstoffersparniss dadurch erzielen, dass man die aus dem Kanal c^2 noch heiss austretenden Gase durch einen säurefesten Rost in eine Art kleinen Gloverthurmes leitet, über dessen Quarz-, Bimsstein- oder Lavafüllung die einzudampfende Säure rieselt; oben ist dieser Thurm mit der Esse oder mit der Atmosphäre verbunden; in seinem Abströmrohr wird zur Regelung des Zuges ein Dampfstrahlrohr angeordnet.

Concentration von Schwefelsäure in gusseisernen Gefässen der Clayton Aniline Co. (D. R. P. Nr. 123 609). Der für die Eindampfung zu benutzende gusseiserne Kessel *a* (Fig. 160) ist mit einem in den Kessel eingebauten oder an den Kessel angeformten


Fig. 160.



Ueberlaufrohr *b* versehen, welches vom Boden oder unteren Theile des Gefässes bei *c* ausgeht, sich aufwärts wendet und in der für das Niveau der zu concentrirenden Flüssigkeit erwünschten Höhe bei *d* einen Auslass hat. Der Kessel ist mit einem Flantsch *e* versehen, auf welchem mit geeigneter Dichtung der Deckel *f* durch Klemmschrauben *g* befestigt ist. Der Deckel besitzt mehrere Stutzen *h* und *k*, von denen der erste eine Röhre *i* aufnimmt, welche die zu concentrirende Säure dem Kessel zuführt. In den Stutzen *k* ist ein weites Rohr *l* eingepasst, welches die bei der Concentration und Erhitzung des Kesselinhalts abdestillirende schwache Säure in die Condensationsvorrichtung abführt. Die letztere besitzt die übliche Construction und besteht aus einer Condensationskammer *m*, von welcher eine Anzahl Röhren *n* ausgehen, welche die endgültige Condensirung der entweichenden Schwefelsäuredämpfe herbeiführen. Eine Oeffnung im Deckel dient zur Einführung eines Thermo-

meters in den Eindampfungskessel. — Beim Betriebe wird der Kessel *a* mit starker Säure von 90 bis 93 Proc. H_2SO_4-Gehalt beschickt, diese auf die gewünschte Temperatur erhitzt und nunmehr die zu concentrirende Säure in einem geeigneten Mengenverhältniss in den oberen Theil des Kessels, ungefähr in die Mitte der Oberfläche auf die starke Säure einfliessen gelassen, um eine ungleichmässige Abnutzung der Kesselwandung an der Peripherie zu verhüten. Die concentrirte Säure läuft bei *d* in entsprechender Weise ab, so dass das Niveau der Säure völlig oder doch praktisch constant bleibt, wogegen ein Theil der schwachen Säure verdampft; die Dämpfe entweichen durch das Rohr *l* und werden in üblicher Weise durch die sich daran schliessende Condensationsvorrichtung *mn* verdichtet. — Wenn der Apparat einmal in Gang gesetzt ist, so bedarf er nur geringer Aufsicht.

Der Apparat zur Concentration von Schwefelsäure von G. Krell (D.R.P. Nr. 118880) besteht aus einem Bleirohr, welches durch ein Oelbad erhitzt wird. Wenn man Kammersäure in einem Bleirohr concentrirt, so ergibt sich der schwerwiegende Uebelstand, dass, sobald die Temperatur der das Bleirohr durchfliessenden Säure 200 bis 220° erreicht, plötzlich eine heftige Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blei stattfindet, so dass letzteres unter Gasentwickelung zerfällt. Verbindet man das Concentrationsrohr mit einer Vacuumpumpe, damit obige Temperaturen nicht erreicht werden, so liegt die Gefahr nahe, dass das bei den in Frage kommenden Temperaturen widerstandsfähige Bleirohr durch den äusseren Luftdruck zusammengequetscht wird. Dieser Gefahr wird dadurch vorgebeugt, dass das Bleirohr auf seiner inneren Seite mit Versteifungsplatten versehen wird, so dass die einzelne Versteifungsplatte gegenüber der Rohrwandung beweglich bleibt. Diese das Bleiconcentrationsrohr versteifenden Platten sind, um die Circulation der Säure zu ermöglichen, mit Oeffnungen versehen, so dass die Circulationsöffnungen für die Flüssigkeit sich abwechselnd in der Nähe des Bodens des Rohres und abwechselnd in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels befinden, so dass die Säure genöthigt ist, einen Schlangenweg durch das Rohr zu nehmen. Es sind ferner in den Einsatzplatten oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ebenfalls Oeffnungen vorgesehen, durch welche der Dampfraum des Concentrators communicirt. Zweckmässig ist es, wenn einige Platten eingeschaltet sind, welche keine Communication für den Dampfraum haben, um in der Lage zu sein, Destillationssäuren verschiedener Concentration zu gewinnen. Es ist *a* (Fig. 161) das im Oelbad *b* liegende Bleiconcentrationsrohr. Die Bleischeiben oder Einsätze cc_1 tragen in ihrem oberen Theile die Oeffnungen *d*, durch welche der Dampfraum des Concentrationsrohres bez. seiner einzelnen Abtheilungen communicirt. In dem unteren Theil der Einsatzscheiben cc_1 befinden sich Oeffnungen für den Durchtritt der Schwefelsäure. Der Apparat kann ferner noch mit einem durchlöcherten Röhrchen *t* versehen sein, welches am Boden des Concentrationsrohres liegt und welches dazu dienen kann, heisse Gase zur Beschleunigung der Verdampfung zuzu-

führen. Die den Dampfraum des Rohres zerlegenden Wände ff_1 dienen zur Versteifung des Rohres; durch diese wird der Dampfraum des Rohres z. B. in drei Abtheilungen getheilt, welche durch Leitungen $h\,h_1\,h_2$ mit einer gemeinsamen Vacuumleitung i in Verbindung stehen. Dadurch, dass durch die Vacuumpumpe die Dämpfe aus den gesonderten Theilen des Rohres abgesogen werden, erhält man aus den zwischengeschalteten Kühlern $k\,k_1\,k_2$ Destillationssäuren verschiedener Stärken. Nachdem die Schwefelsäure das Rohr a passirt hat, in welches sie z. B. als Kammersäure von 50° B. eingetreten ist und welches sie z. B. als concentrirte Säure von 64 bis 65° B. verlässt, fällt sie durch ein mindestens 5 m langes Abfallrohr m in ein Sammelgefäss n. Die Temperatur der im Rohr m absteigenden Schwefelsäure kann dadurch noch ausgenutzt werden, dass die Kammersäure in einem nach Art eines Liebig'schen Kühlers das Rohr m umgebenden Rohr n im Gegenstrom gegen die Schwefelsäure vorgewärmt wird. Die Beheizung durch das Oelbad ist in der Ausführung der Fig. 161 als circulirende Beheizung gedacht, bei welcher eine das circulirende Oel enthaltende Schlange q in einer Feuerung p liegt und mit ihren beiden Enden rs mit dem Oelbad derart in Verbindung steht, dass eine Circulation des in p vorgewärmten Oeles aus dem Bade $brqs$ stattfindet.

Fig. 161.

Schwefelsäure-kammer

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Erhitzung der Contactkörper. Nach H. Briegleb (D. R. P. Nr. 121 906) wird im Contactraum die vorher erhitzte Contactmasse durch eine bestimmt geregelte Menge von festem, wasserstofffreien Brennstoff: Koks, Anthracit, Holzkohle, oder durch trockenes Kohlenoxydgas, welche in der gleichzeitig mit der schwefligen Säure eingeführten Luft oder Sauerstoff verbrennen, auf der gewünschten Temperatur erhalten. Die erforderliche Menge Brennstoff richtet sich nach der Eigenthümlichkeit der Contactsubstanz. Die Regelung der Temperatur erfolgt durch die Bemessung der Menge des eingebrachten Brennstoffes, sowie durch die verstellbaren Luftzuführungsöffnungen an dem im Uebrigen ge-

schlossenen Aschenfall, von welchem insbesondere die Intensität der Verbrennung des festen Brennstoffes beeinflusst wird. Die schweflige Säure nebst der weiter nöthigen Luft oder Sauerstoff strömt durch besondere Kanäle in den Contactraum ein. Als Contactmassen werden die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Chrom verwendet, welche, um poröse und dabei hinreichend feste Contactkörper zu erhalten, in hydratischem Zustande mit einem Zusatz von 10 Proc. Thon zu Contactkörpern geformt werden. Zur Erläuterung der Einrichtung und des Verfahrens dient Fig. 162, wobei angenommen ist, dass als Brennstoff Koks verwendet wird, und die Contactmasse aus mit 10 Proc. Thon gemengtem Roheisenerz besteht. Der Contactapparat bildet einen mit feuerfesten Steinen innen ausgekleideten schachtförmigen Ofenraum. Der unterste Theil des Ofens enthält den Aschenfall *a* und den Drehrost *d*, auf welchen durch den Fülltrichter *T* nach Bedarf Koks gebracht wird. Fülltrichter sowohl als Aschenfall sind durch Deckel bez. Thür luftdicht verschlossen, bis auf einige, in der Thür des Aschenfalles befindliche, regelbare Luftzutrittsöffnungen, mittels welcher das auf dem Rost brennende Koksfeuer geleitet wird. Man kann auch diesen generatorartigen Raumtheil des Ofens weglassen, einen Generatorofen getrennt von dem Contactofen aufstellen und die Erwärmung durch Zuführung des Gases aus diesem Generatorofen bewirken, welches unterhalb des Rostes *R*, auf dem die Contactkörper liegen, mit geregelter Luftmenge gemischt und entzündet wird, und ist so auch im Stande, nach Bedarf einen oder mehrere Contactapparate mit Heizgas zu bedienen. Die Entfernung der Asche des verbrannten Koks geschieht durch Handhaben der Drehroste in allgemein bekannter Weise, zu welchem Zwecke die Thür des Aschenfalles auf kurze Zeit geöffnet wird. Der Rost *R*, welcher die Contactkörper trägt, besteht aus feuerfesten Steinbalken, auf welchen die Contactkörper *C* lagern. Die Zuströmung der schwefligen Säure und der für ihre Oxydation nöthigen Luft geschieht durch das eiserne Rohr *Z*, die Ableitung der gebildeten Säure und der übrig bleibenden Reactionsgase durch das eiserne Rohr *A*. Die Temperatur des Contactraumes ist bei Anwendung von eisenoxyd-

Fig. 162.

A

haltigen Contactkörpern auf Silberschmelzhitze zu halten, also über der dunkeln Rothglut, während letztere für Platinasbest genügt. — Die Menge des anzuwendenden Brennstoffes, welche nöthig ist, um, nachdem zuerst der Contactraum auf die richtige Temperatur gebracht ist, diese Temperatur weiter zu erhalten, ist nicht bedeutend. Sie hängt ausser von der Temperatur der schwefligen Säure, die je nach ihrer Herkunft ganz verschieden sein kann, auch von der Grösse der Ausführung eines solchen Contactofens ab, und muss bei jedem solchen Ofen durch den Versuch ermittelt werden. — Zur Unterstützung der Beurtheilung der Temperatur sind an verschiedenen Stellen des Ofens Schaulöcher *ssss* angebracht. Es findet hier ein ähnliches Verhältniss statt wie bei den Cupolöfen der Eisengiessereien, von denen bekannt ist, dass je nach der Grösse der Bauausführung und -Behandlung 100 k Eisen von 6 bis zu 30 k Koks zum Schmelzen erfordern. (Wasserstofffreien Anthracit, Koks oder Holzkohle gibt es nicht. [1])

Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid [2]) nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 119 059). „In der Patentschrift 52 000 ist ein Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren beschrieben, welcher aus einem Contactcylinder von Gusseisen besteht, der mit Thonringen ausgefüttert und dicht mit seitliche Ränder besitzenden Schalen gefüllt ist, deren Böden durchlöchert sind, und in welchen die Contactmasse enthalten ist, um ihr Zusammenballen zu verhüten [3]). Diese Anordnung ist zwar geeignet, ein Zusammenballen der Contactmasse zu verhindern, aber sie ist in dem in der Patentschrift 113 932 beschriebenen Verfahren zur quantitativen Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Entfernung der überschüssigen Reactionswärme durch regelbare äussere Kühlung nicht verwendbar, weil diese Kühlung sowohl durch die seitlichen Ränder der Schalen als auch noch durch die eingelegten Thonringe verhindert wird; ferner gestatten die über einander gesetzten Schalen seitlich den Gasen freien Durchgang, so dass sich ein Theil dieser Gase der Reaction entzieht. — Diese Uebelstände werden nun völlig vermieden mit Hilfe des nachfolgend beschriebenen Apparates, welcher einerseits eine wirksame Kühlung gestattet und andererseits den Gasen nur den Weg durch die Contactmasse selbst frei lässt, und welcher überdies, wenngleich bei jedem Drucke verwendbar, zum ersten Male die Möglichkeit bietet, eine quantitative Zusammenlegung von schwefliger Säure und Sauerstoff beliebiger Concentration zu Schwefelsäureanhydrid ohne die bisher übliche starke Compression der Gase herbeizuführen. — Dieser Apparat enthält eine derartige Anordnung der Contactmasse, dass jedes Gastheilchen durch eine sehr grosse Schicht Platincontactsubstanz

---

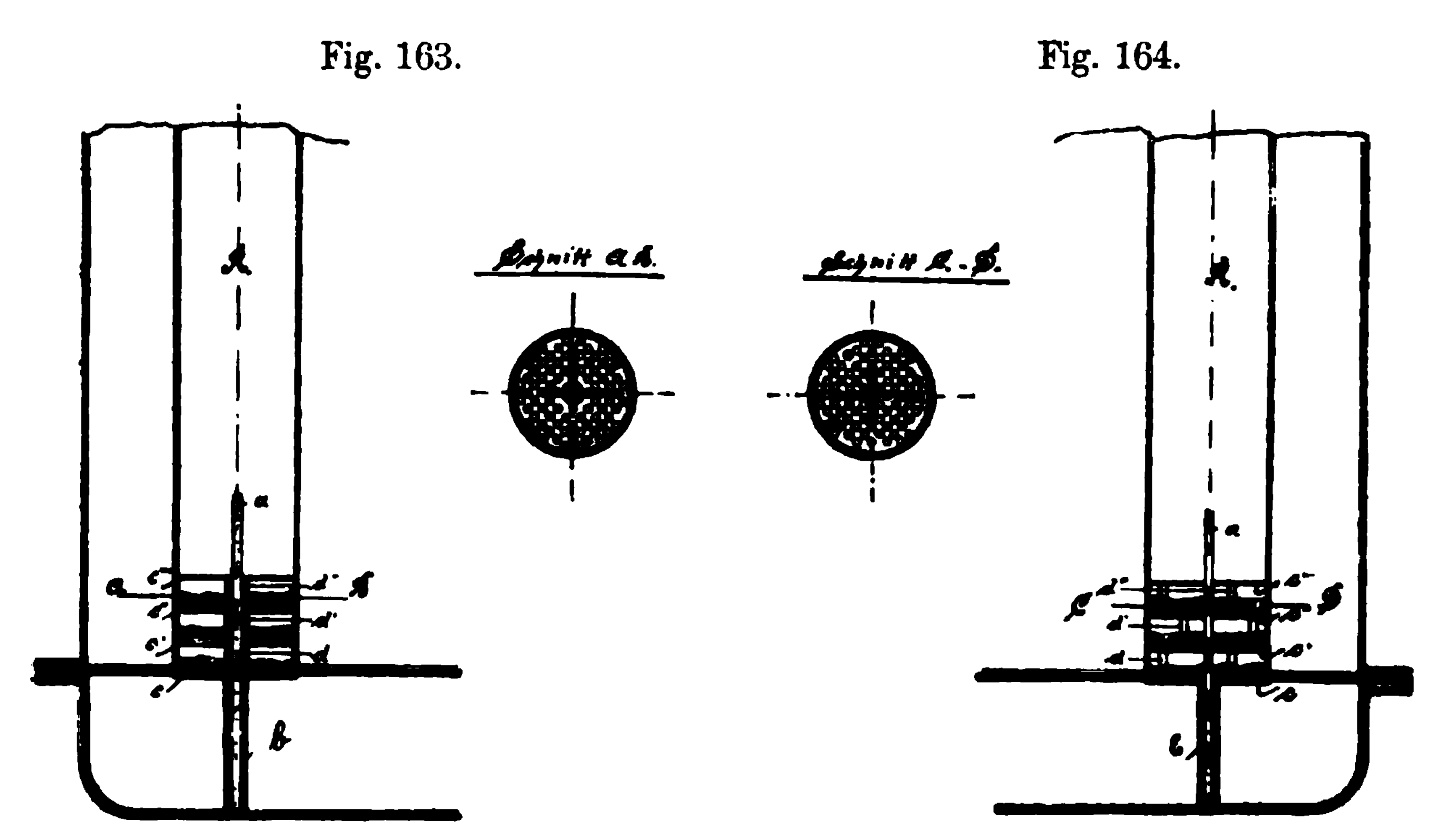
1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1901), Bd. 2.

2) Wörtlich mitgetheilt; J. 1900, 301.

3) Z. angew. 1890, 368.

strömen muss, während zugleich die dauernde Durchlässigkeit der letzteren durch ihre Zerlegung in eine grosse Anzahl von einander getrennter und auf einander keinen Druck ausübender, von aussen kühlbarer Contactelemente gewährleistet ist. — Die Art der Anfertigung und Beschickung dieses Apparates ist folgende: Wie dies z. B. Fig. 163 zeigt, wird in das Contactrohr *R* ein Stab *a* eingestellt, der auf den Deckel sich aufstützt und dazu bestimmt ist, als Leitstange beim Einfüllen der Contactmasse zu dienen. Dieses Einfüllen geschieht in der Weise, dass man zunächst über den Stab *a* ein Rohrstück *b* steckt, das bis in das Contactrohr hineinragt. Auf dieses Rohrstück *b* lässt man eine perforirte Platte (Blech oder Sieb) *c* fallen und breitet auf dieser so viel Contactmasse gleichmässig aus, dass nicht nur die Durchlochungen der Platte, sondern auch der zwischen der Peripherie der Platte und der inneren Rohrwand nothwendiger Weise verbleibende offene ringförmige Raum vollkommen mit Contactmasse überdeckt wird. Ist so der erste Träger der Contactmasse mit dieser beschickt, so lässt man über *a* einen kleinen Rohrabschnitt *d*

Fig. 163. Fig. 164.

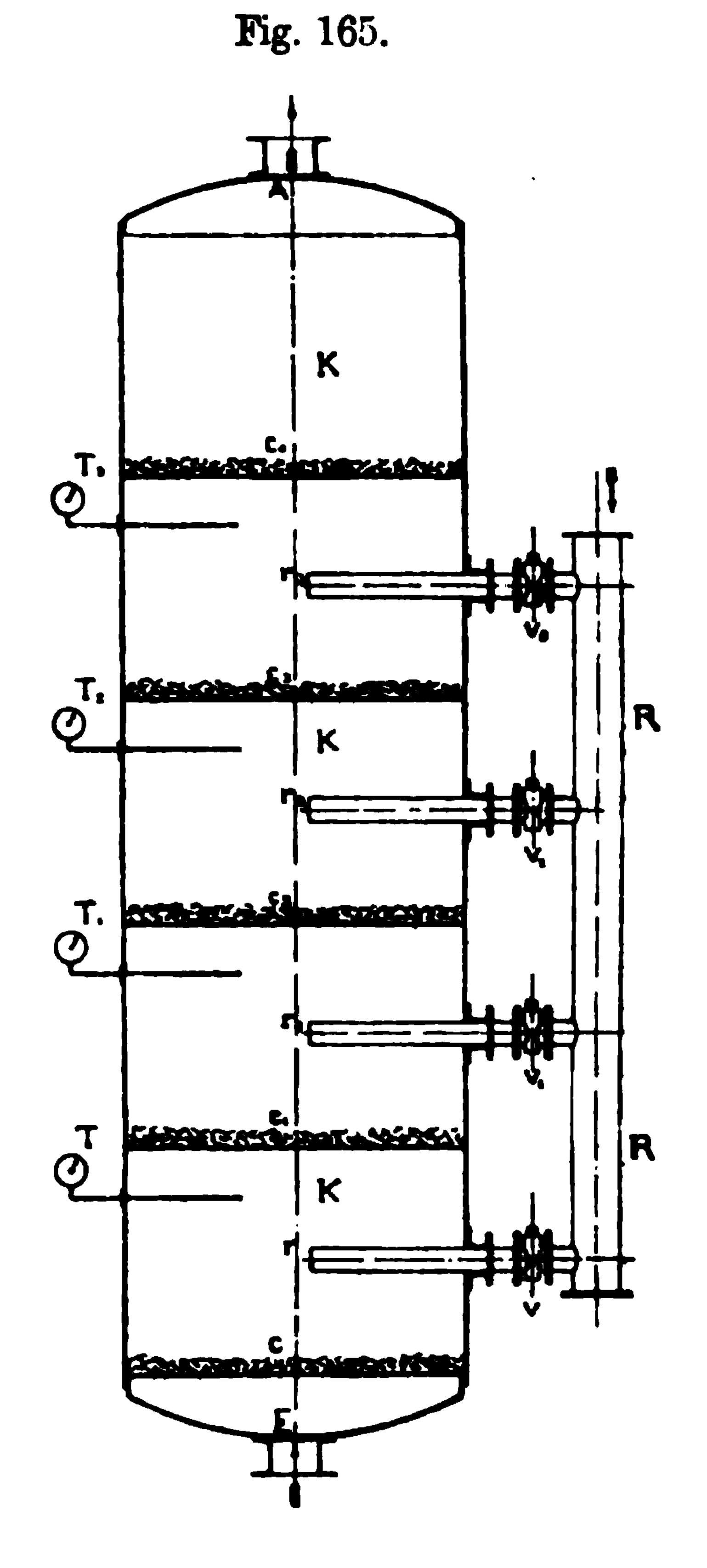


fallen, fügt wieder eine perforirte Platte *c'* darüber, beschickt diese mit Contactmasse, fügt wieder einen Rohrabschnitt d^1 nach und so fort, so viel als Schichten nothwendig sind. Selbstverständlich kann die Anordnung der Contactschichten noch in anderer als der beschriebenen Weise erfolgen, ohne dass hierdurch der Charakter der vorliegenden Erfindung beeinträchtigt würde. So kann man sich z. B. an Stelle der Rohrabschnitte $d\,d^1$... kleiner Dreifüsse bedienen, wie dies in der Skizze Fig. 164 angedeutet ist, die einer näheren Erläuterung nicht bedarf“ [1]).

1) Patentanspruch: Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen nach dem Contactverfahren, gekennzeichnet durch die röhrenförmige Ausgestaltung des die Contactmasse enthaltenden Apparates, welcher sowohl die bequeme Heizung

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 119505). „Bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren wird, namentlich wenn die zu verarbeitenden SO_2-Gase sehr hochprocentig sind, bekanntlich eine so hohe Temperatur in den Reactionsgasen erzeugt, dass einerseits die Apparate und der Contact auf die Dauer leiden und leicht unbrauchbar werden können und andererseits durch Dissociation des SO_3 eine Rückbildung von SO_2 stattfinden kann. — Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das gestattet, die Temperatur der Gase im Contactraum innerhalb bestimmter Grenzen genau zu regeln und dadurch obenerwähnte Missstände zu beseitigen und gleichzeitig die frei werdende Reactionswärme im Anhydridprocess nutzbar zu machen. — Es werden nämlich unmittelbar in den Reactionsraum an verschiedenen Stellen kalte, regelbare Ströme der SO_2 haltenden Gase eingeleitet und diese kalten Gase mit den heissen Reactionsgasen vermischt, wodurch die Temperatur der letzteren auf jeden gewünschten Grad herabgedrückt werden kann und im Contactraum eine gleichmässige, für den Process günstige Temperatur erzielt wird. Ein Beispiel (s. Fig. 165) erläutere den Vorgang: In dem Contactraum *K* ist der Contact $C\,C_1\,C_2\,C_3$ u. s. w. etagenförmig eingebaut. Die auf Reactionstemperatur vorgewärmten SO_2 haltenden Gase treten bei *E* in den Contactraum und durchstreichen den auf der ersten Etage aufgelagerten Contactkörper *C*. Es findet eine Oxydation eines Theiles von SO_2 zu SO_3 statt und die dabei frei werdende Reactionswärme erhöht die Temperatur der Reactionsgase. Man lässt nun aus dem Rohrnetz *R* durch ein Regelungsventil *v* so viel kalte SO_2-Gase bei *r* in den Contactraum einströmen und sich mit den heissen

Fig. 165.



als auch die Kühlung, überhaupt die Erhaltung der zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid geeigneten Temperatur gestattet und in welchem die Contactmasse in dünnen, von einander getrennten Schichten auf durchlochten und über einander gelagerten, durch Stützen oder Stifte gehaltenen, den Querschnitt des Rohres genau ausfüllenden Platten angeordnet ist.

Gasen mittels eines geeigneten Vertheilers vermischen, dass das nun erhaltene Gasgemisch annähernd die ursprüngliche, bei *E* herrschende Reactionstemperatur hat. Bei jeder folgenden Contactetage (C_1 C_2 C_3 u. s. w.) spielt sich der gleiche oben geschilderte Vorgang ab, der durch die Wärmeinstrumente T T_1 T_2 u. s. w. genau beaufsichtigt und in Folge dessen durch die Ventile v_1 v_2 u. s. w. genau geregelt werden kann. Selbstverständlich wird man in den oberen Etagen den Process so führen, dass die aus dem Contactraum austretenden Gase eine genügend hohe Temperatur besitzen, um zum Heizen der bei *E* zuströmenden SO_2-Gase dienen zu können. Es gelingt durch dies Verfahren mit Leichtigkeit, im ganzen Contactraum und während der ganzen Dauer des Processes eine für die Reaction günstige Temperatur, welche sich übrigens in nicht allzu engen Grenzen bewegt, einzuhalten, wobei sowohl einerseits eine gute Ueberführung des SO_2 in SO_3 bewirkt und die dem Contact und dem Apparat so schädliche Ueberhitzung gänzlich vermieden wird, als auch andererseits die im Contactraum frei gewordene schädliche Wärmemenge nicht einfach beseitigt, sondern unmittelbar für die Ueberführung von weiteren SO_2-Gasen in SO_3 nutzbar gemacht wird“ [1]).

Herstellung von Schwefelsäure nach dem Contactverfahren. Dem sehr ausführlichen Vortrage von R. Knietsch (Ber. deutsch. 1901, 4069) seien folgende Angaben entnommen. Er gibt zunächst einen geschichtlichen Ueberblick, hebt die Arbeiten Winkler's hervor (J. 1875, 296; 1878, 315), welche zunächst zur Herstellung von rauchender Schwefelsäure führten. — Zur Fabrikation selbst übergehend, fand Knietsch, dass eine noch so starke Verdünnung mit Luft fast gar keinen Einfluss auf die Ueberführung der vorhandenen Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid ausübte, ja es schien sogar, dass diese sich in dem Maasse steigerte, als durch die Verdünnung das relative Verhältniss zwischen Sauerstoff und schwefliger Säure zu Gunsten des Sauerstoffs in dem Gasgemische verschoben wurde. Hieraus folgte, dass die bisherige Anschauung, wonach verdünnende Gase auf den Verlauf des Contactprocesses ungünstig einwirken sollten, einer Nachprüfung bedurfte. Die Versuche wurden nunmehr auf die Verhältnisse der Praxis, nämlich auf Röstgase selbst, übertragen. Zu diesem Zwecke wurden Röstgase durch eine lange bleierne Leitung direct vom Kiesofen in das Laboratorium geleitet, wobei die Bleileitung wie ein langer Flugstaubkanal wirkte und das Röstgas möglichst von allen mechanischen Verunreinigungen, wie Asche, Flugstaub u. s. w., befreite. Ausserdem wurden die Gase noch durch mehrere Flaschen mit Schwefelsäure gesogen, bevor sie in das die Contactmasse enthaltende Rohr eintraten. Das Resultat war erfreulich,

1) Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Regulirung der in dem Contactraum herrschenden Temperatur den in dem Contactraum befindlichen heissen Reactionsgasen unmittelbar kalte SO_2 haltende Gase zumischt. (Vgl. J. 1890, 316.)

indem auf diesem Wege fast ebenso günstige Resultate erhalten wurden, als vorher mit einer künstlichen Gasmischung. Eine Verminderung der Contactwirkung konnte bei diesen Versuchen, obgleich sie mit der gleichen Contactmasse über mehrere Tage sich erstreckten, nicht beobachtet werden, so dass die Hoffnung thatsächlich berechtigt erschien, auf diese leicht ausführbare Weise Schwefelsäure direct aus den Röstgasen nahezu quantitativ erzeugen zu können. — Es wurden deshalb die Versuche nunmehr in den grossen Maassstab übertragen. Hier aber stellte es sich nun bald heraus, dass die Wirksamkeit der Contactmasse nach längerem Gebrauch nicht Stand hielt und schliesslich ganz erlosch. Das Resultat blieb das gleiche, als die Röstgase nicht nur genau so wie bei den Versuchen im Laboratorium in langen Kanälen abgekühlt und wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen wurden, sondern ausserdem noch trockene Koks- und Asbest-Filter passirten und somit als so rein, wie technisch möglich, anzusehen waren. Die Versuche im grossen Maassstabe mussten deshalb als gescheitert betrachtet werden. — Bei weiteren Laboratoriums-Untersuchungen, um den Grund des langsamen, aber scheinbar unaufhaltsamen Rückganges der Contactwirkung klarzustellen, wurde die Beobachtung gemacht, dass es Stoffe gibt, welche schon in äusserst geringer Menge die katalytische Wirkung des Platins in ausserordentlich hohem Maasse zu beeinträchtigen im Stande sind. Zu diesen Stoffen gehört in erster Linie das Arsen und Quecksilber, während Antimon, Wismuth, Blei, Eisen, Zink und sonstige bei dem Röstprocess noch in Frage kommende Substanzen nur insofern schädlich wirkten, als sie, in grosser Menge zugeführt, naturgemäss die Contactmasse mechanisch einhüllten und verstopften. Die schädliche Wirkung des Arseniks allein erwies sich z. B. als so gross, dass hiervon schon 1 bis 2 Proc. des in der Contactmasse enthaltenen Platins genügten, um sie gänzlich unwirksam zu machen. Durch diese Untersuchungen war also unumstösslich festgestellt worden, dass es in der That Körper gibt, die eine specifische, man möchte fast sagen, „giftartige“ Wirkung auf den Contactprocess auszuüben vermögen. In der That konnte festgestellt werden, dass der in den Röstgasen befindliche, nicht niederschlagbare, weissliche Nebel von Schwefelsäure in der Hauptsache noch Arsenik enthielt. Es wurde nun an die Lösung der neuen Aufgabe herangetreten, die Röstgase von allen Verunreinigungen vollständig zu befreien, so dass schliesslich nur ein Gemisch von absolut reinen Gasen, nämlich von schwefliger Säure, Sauerstoff und Stickstoff, übrig bleiben musste. Die Schwierigkeit der Aufgabe lag hauptsächlich darin, dass es sich fortwährend um einen Kampf mit einem sozusagen unsichtbaren Feinde handelte, und dass jeder Fehlgriff sich mit einer dauernden Schädigung der ganzen Betriebsanlage in Bezug auf die Ausbeute rächte. Das Resultat (J. 1900, 310) dieser Arbeiten war, dass es in der That möglich ist, die Röstgase von allen ihren Verunreinigungen vollkommen zu befreien, wenn sie nach geeigneter Behandlung und Abkühlung einer systematisch fortgesetzten innigen Berührung mit Wasser

oder Schwefelsäure unterworfen werden. Dieselbe ist fortzuführen, bis die optische und chemische Untersuchung der Gase ihre vollkommene Reinheit von allen schädlichen Beimengungen ergibt. — Für das gute Gelingen hatte es sich als zweckmässig herausgestellt, die Gase langsam abzukühlen. Es ist nämlich eine noch nicht zureichend erklärte Erscheinung, dass die Schwefelsäurenebel der Röstgase weit schwieriger niederschlagbar sind, wenn sie rasch, als wenn sie langsam gekühlt werden. Zu letzterem Zweck bedurfte man nun langer, eiserner, durch Luft kühlbarer Leitungen. Nach dem damaligen Stande der Kenntnisse konnten solche auch keine schädliche Einwirkung auf den Contactprocess ausüben, denn die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure hat bei Anwendung trockener Kiese eine Concentration von über 90 Proc. Schwefelsäure, so dass ein Angriff des Eisens höchstens unter Entwickelung von Schwefligsäure zu erwarten war, welche an sich dem Process nicht schädlich sein konnte. Trotzdem nun die Röstgase vollkommen von mechanischen Verunreinigungen befreit waren, so dass die optische Probe auch nicht im Entferntesten die Gegenwart einer Verunreinigung verrieth (die Gase wurden sogar, damit man ganz sicher ging, durch nasse, nach Art der Filtrirpressen construirte Stofffilter filtrirt), so stellte es sich doch heraus, dass die Contactmassen zwar sehr langsam, z. B. erst nach Wochen oder Monaten, aber mit unfehlbarer Sicherheit ihre Wirksamkeit verminderten. Erst nach langen und schwierigen Arbeiten, und nachdem die Gegenwart von Arsen trotz anscheinend völliger Entfernung desselben durch den genannten Reinigungsprocess durch Untersuchung des unwirksam gewordenen Platinasbestes mit Sicherheit constatirt war, gelangte man zu der Vermuthung, dass die Ursache all dieser Störungen auf die Einwirkungsproducte der sich in den eisernen Kühlleitungen in geringer Menge condensirenden Schwefelsäure zurückzuführen sei, und es wurde immer sicherer, dass sich hier ein arsenhaltiges Gas, wahrscheinlich Arsenwasserstoff, gebildet haben musste. — Es wurde nun durch zweckentsprechende Einrichtungen dafür gesorgt, dass die sich condensirende Schwefelsäure nicht mehr die eisernen Theile der Vorkühlung treffen konnte, und von dieser Zeit an blieben die Contactöfen in ihrer Wirksamkeit unverändert. Es muss also bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Eisen entgegen der bisherigen Anschauung zum Theil doch Wasserstoff entwickelt werden, denn nur hierdurch kann Arsenwasserstoff entstehen. — Bei der Uebertragung des Verfahrens in einen noch grösseren Maassstab stellten sich von Neuem Störungen in der Gasreinigung ein. Bei voller Ausnutzung der Kiesöfen traten Nebelbildungen auf, die jedem Versuche, sie niederzuschlagen, spotteten. Ihr Grund wurde schliesslich nach langem Suchen in sehr geringen Mengen Nebel von unverbranntem Schwefel gefunden. Dieser Schwefel erwies sich ähnlich wie rasch abgekühlter Schwefelsäurenebel als nur ausserordentlich schwer niederschlagbar. Der Schwefelnebel erwies sich wiederum als arsenhaltig; auch er musste deshalb unbedingt entfernt werden. Ein radicales Mittel

hierzu wurde schliesslich in einer gehörigen Mischung der noch heissen Röstgase gefunden, so dass die Verbrennung auch der letzten Spuren Schwefel gesichert war. Diese Mischung wird am zweckmässigsten durch Einblasen von Wasserdampf vorgenommen, was noch weitere nicht minder wichtige Vortheile im Gefolge hat. Es wird nämlich die in den Gasen vorhandene gasförmige, hochprocentige Schwefelsäure verdünnt, wodurch sie sich weder in den Vorkühlungen condensirt und diese alsdann auch nicht mehr unter Bildung von Arsenwasserstoff angreift, noch auch die bleiernen Hauptkühlungen in Folge ihrer geringen Concentration bei ihrer Verflüssigung zerstört. Ausserdem wird hierdurch die Bildung harter Flugstaubkrusten in den Kanälen und Kühlanlagen verhindert, die sonst leicht zu Verstopfungen Anlass geben.

Wie bekannt, ist der chemische Verlauf des Contactprocesses exothermisch und wird durch die Formel:

$$SO_2 + O = SO_3 + 22\,600 \text{ cal}$$

ausgedrückt. Dieser grossen Wärmeentwickelung wurde nun bisher in der Technik der rauchenden Schwefelsäure nur geringe Beachtung geschenkt. Es wurde im Gegentheil allgemein für nothwendig erachtet, die Contactapparate bei Anwendung gewöhnlicher Gasgemische nicht etwa nur vor Abkühlung zu schützen, sondern sie direct auf Rothglut zu heizen. Demgemäss waren die anfänglich construirten Contactapparate mit entsprechenden Heizvorrichtungen versehen. Zur Ersparniss von theurem Platinasbest wurden verticale, nicht zu weite Contactrohre angewendet, da es sich gezeigt hatte, dass in solchen Rohren der Platinasbest mit grösserer Sicherheit gleichmässig vertheilt werden konnte als dies bei weiteren, horizontal liegenden Rohren oder Kesseln der Fall war (J. 1900, 303). Als nun dieser Ofen in der üblichen Weise bei schwacher Rothglut in Betrieb gesetzt wurde, ergab sich die überraschende Beobachtung, dass nicht nur die Ausbeuten stiegen, sondern dass auch die Stärke des Gasstroms ganz wesentlich erhöht werden konnte, wenn an Stelle heisser Heizgase der unteren Heizung kalte Luft zwischen die Rohre eingeführt und dadurch die Ofentemperatur wesentlich herabgesetzt wurde. Durch diesen Versuch war der Weg zu einem rationellen Betrieb der Contactöfen gezeigt, denn es war gerade das Gegentheil der seitherigen Arbeitsweise als das Richtige erkannt worden. Die Oefen mussten in regulirbarer Weise abgekühlt werden, wenn sie das Maximum an quantitativem Umsatz und an Leistungsfähigkeit erreichen sollten. Das Arbeiten an einem solchen Ofen geschah nun in der Weise, dass bei Beginn des Betriebes der kalte Ofen zunächst mit beiden Heizungen h und h^1 (J. 1900, 303) angeheizt wurde. Sobald aber der Ofen in Betrieb gesetzt war, wurde die untere Heizung h gelöscht und kalte Luft an der Contactmasse vorbeigeleitet, so dass einerseits eine Kühlung derselben bewirkt wurde und andererseits durch den aufsteigenden, heiss gewordenen Luftstrom eine Vorheizung der zuströmenden kalten Gase erfolgte, welche nur noch durch die Heizung h^1 vervollständigt zu werden brauchte. Wie der Augenschein zeigte, ge-

riethen hierbei nur mehr die obersten Schichten der Contactmasse in gelindes Glühen, und es stellte sich mit dem Fortschreiten der Gase ein für die Vollendung der Reaction günstigster Temperaturzustand ein. Diese Arbeitsweise und die Ofenconstruction hat sich Jahre hindurch bewährt; sie gestattet zudem durch directe Beobachtung des Rohrbündels den Temperaturzustand auch ohne Pyrometer zu verfolgen. — Weitere Studien ergaben, dass die Wärmemenge, die dem Contactprocess ohne Schaden entzogen werden konnte, so bedeutend war, dass es möglich erschien, die Röstgase selbst als kühlendes Gas zu verwenden, und hierdurch die überschüssige Reactionswärme direct zur Vorheizung der kalten Röstgase nutzbar zu machen. Auf diese Weise entstand der in verschiedenen Variationen beschriebene Apparat, wie er z. B. durch die Fig. 98 (J. 1900, 304) charakterisirt ist. Eine andere Wärmeausnutzung beschreibt ein Patent der Höchster Farbwerke, nach welchem die Wärme derjenigen Gase gewonnen wird, welche die Contactkammer verlassen haben (J. 1899, 361). — Mit dem Kühlungsverfahren werden wesentlich vier wichtige Vortheile erreicht: 1. Eine Ueberhitzung der Apparate wird vermieden und ein solcher Temperaturzustand erhalten, der die Erzielung der theoretisch möglichen, höchsten Ausbeuten gewährleistet, nämlich solche von 96 bis 98 Proc. 2. Die eisernen Apparate werden durch den kälteren Gang der Reaction vor dem vorzeitigen Verbrennen geschützt. 3. Die Contactmasse wird vor Ueberhitzung bewahrt und behält jahrelang ihre gleiche Wirksamkeit. 4. Die absolute Leistungsfähigkeit der Contactmasse, und somit der Apparate, wird ganz beträchtlich erhöht und an ihre oberste Grenze gebracht, weil immer neue Gasmengen der Contactmasse ohne Ueberhitzung derselben zugeführt werden können, und die Contactmasse selbst ferner in einen für ihre grösste Leistungsfähigkeit günstigsten Temperaturzustand versetzt wird. — Bei zu heissem Gange des Ofens hat man also nicht mehr, wie früher, nöthig, den zu verarbeitenden Gasstrom selbst zu vermindern, sondern man regelt seine kühlende Wirkung durch Veränderung seiner Menge oder seiner Eintrittstemperatur in den Kühlmantel oder durch entsprechende Wahl der Eintrittstelle u. s. w. Ein wesentliches Kennzeichen des neuen Verfahrens ist ferner, dass die Reaction *ohne Ueberdruck* vorgenommen wird. Es hat nicht die geringsten Schwierigkeiten, unter richtigen Bedingungen auch ohne Ueberdruck einen nahezu quantitativen Umsatz von Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid zu erreichen. Für einen rationellen Betrieb ist es aber unerlässlich nothwendig, dass das Gas gezwungen wird, die Contactmasse selbst zu durchdringen, um mit ihr in innigste Berührung zu kommen. Bei der lockeren Beschaffenheit des Platinasbestes war aber hiermit ein festes Zusammenschieben desselben unvermeidlich, wodurch wiederum für das Durchdringen der Gase ein grosser Widerstand hervorgerufen wurde. Es kam also darauf an, den Druck in der Contactmasse möglichst herabzumindern, ohne jedoch dem Gase einen anderen Weg als durch die Contactmasse selbst frei zu lassen, und dabei die Contactrohre an ihrer Kühlbarkeit nicht zu hindern. Dies wurde nun

durch den Apparat S. 416 erreicht. Diese Art der Füllung hat auch den grossen Vortheil, dass jedes einzelne Rohr auf einen bestimmten, in allen Rohren gleichmässigen und der Prüfung zugänglichen Druck gebracht werden kann, so dass der ganze Apparat, auch wenn er aus sehr vielen solcher Contactrohre besteht, dennoch die absolute Garantie für eine gleichmässige Gasvertheilung und damit günstigsten Reactionsverlauf bietet.

Bekanntlich besitzt das Schwefeltrioxyd eine viel grössere Verwandtschaft zu Wasser als zu concentrirter Schwefelsäure, was durch die Wärmetönung zahlenmässig zum Ausdruck kommt [1]). Das Natürlichste wäre also, eine Reihe Absorptions-Apparate hinter einander aufzustellen, in welchen die absorbirende Schwefelsäure in Richtung des Gasstroms in ihrer Concentration in der Weise abnimmt, dass in das letzte Gefäss Wasser bez. Kammersäure oder eine andere verdünnte Schwefelsäure einfliessen, und aus dem ersten Gefässe rauchende Säure oder Schwefelsäure einer üblichen Handelsconcentration ausfliessen würde. Eine solche Arbeitsweise führt nun aber entgegen aller Wahrscheinlichkeit nicht zur höchsten Leistungsfähigkeit. Es bietet vielmehr grosse Schwierigkeiten, das Schwefelsäureanhydrid vollkommen in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu absorbiren, denn es verlassen dann immer noch beträchtliche Mengen eines schwer niederschlagbaren weisslichen Nebels die Apparate, so dass Verluste entstehen. Es hat sich nun gezeigt, dass es eine ganz eng begrenzte Concentration der Schwefelsäure gibt, welche im Stande ist, das Schwefelsäureanhydrid momentan und vollkommen zu absorbiren, nämlich diejenige zwischen 97 und 98 Proc. Schwefelsäure. Wie die Zusammenstellung der Eigenschaften der Schwefelsäure in dem vergleichenden Curvenbilde Fig. 166 (S. 424) zeigt, findet bei der genannten Concentration eine ganze Reihe Aenderungen der Eigenschaften der Schwefelsäure statt. Zunächst bildet die Siedepunktscurve bei dieser Concentration eine merkwürdige scharfe Spitze, die dadurch charakterisirt ist, dass links von ihr Wasser bez. verdünnte Schwefelsäure destillirt, bis die Concentration von etwa $98^1/_3$ Proc. erreicht ist, wobei diese Säure alsdann von Anfang an bis zu Ende in gleicher Concentration und constant bei etwa 330° wie ein einheitlicher Körper überdestillirt. Aus allen Concentrationen rechts von diesem Punkte destillirt dagegen Schwefelsäureanhydrid so lange ab, bis wiederum die gleiche Concentration von $98^1/_3$ Proc. erreicht ist. Auch die Dampfspannung, z. B. bei 100° im Vacuum gemessen, zeigt hier ein Minimum, oder richtiger, sie ist überhaupt mit gewöhnlichen Hilfsmitteln kaum wahrnehmbar, wie aus der Curve ersichtlich ist. Auch das spec. Gewicht der hydratischen Schwefelsäure erweist sich an diesem Punkte als das höchste. Es findet hier also die grösste Contraction der Schwefelsäure statt. Der elektrische

---

1) Bei der Verbindung von 1 k Schwefelsäureanhydrid mit viel Wasser werden etwa 500 Cal. frei, während bei dem Lösen von 1 k Schwefelsäureanhydrid in viel Schwefelsäure von 66° Bé. nur etwa 300 Cal. entwickelt werden.

Widerstand beginnt an dieser Stelle plötzlich zu wachsen und einem dicht vor Monohydrat liegenden Maximum mit auffallend grosser Geschwindigkeit zuzueilen. Hiermit im Zusammenhange sinkt wiederum bis zu einem gewissen Grade die Angreifbarkeit des Eisens, was für die Haltbarkeit der Apparate natürlich von grösster Wichtigkeit ist. — Die absorbirende Kraft dieser Säureconcentration ist nun derartig heftig, dass es gelingt, einen starken Gasstrom in einem einzigen Apparat vollkommen von seinem Gehalte an Schwefelsäureanhydrid zu befreien, vorausgesetzt aber, dass die Säureconcentration durch einen continuirlichen Zulauf von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und einen continuirlichen Ablauf des gebildeten Ueberschusses an Schwefelsäure stets auf dieser gleichen Höhe von 97 bis 99° gehalten wird [1]). — Zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure muss man alsdann noch ein oder mehrere Absorptionsgefässe vorschalten. Hierbei treten nun wieder bemerkenswerthe Erscheinungen auf. Eignen sich nämlich zur Darstellung hydratischer Schwefelsäure gusseiserne Gefässe, die gegenüber der genannten Concentration sehr haltbar sind, so ist Gusseisen bei

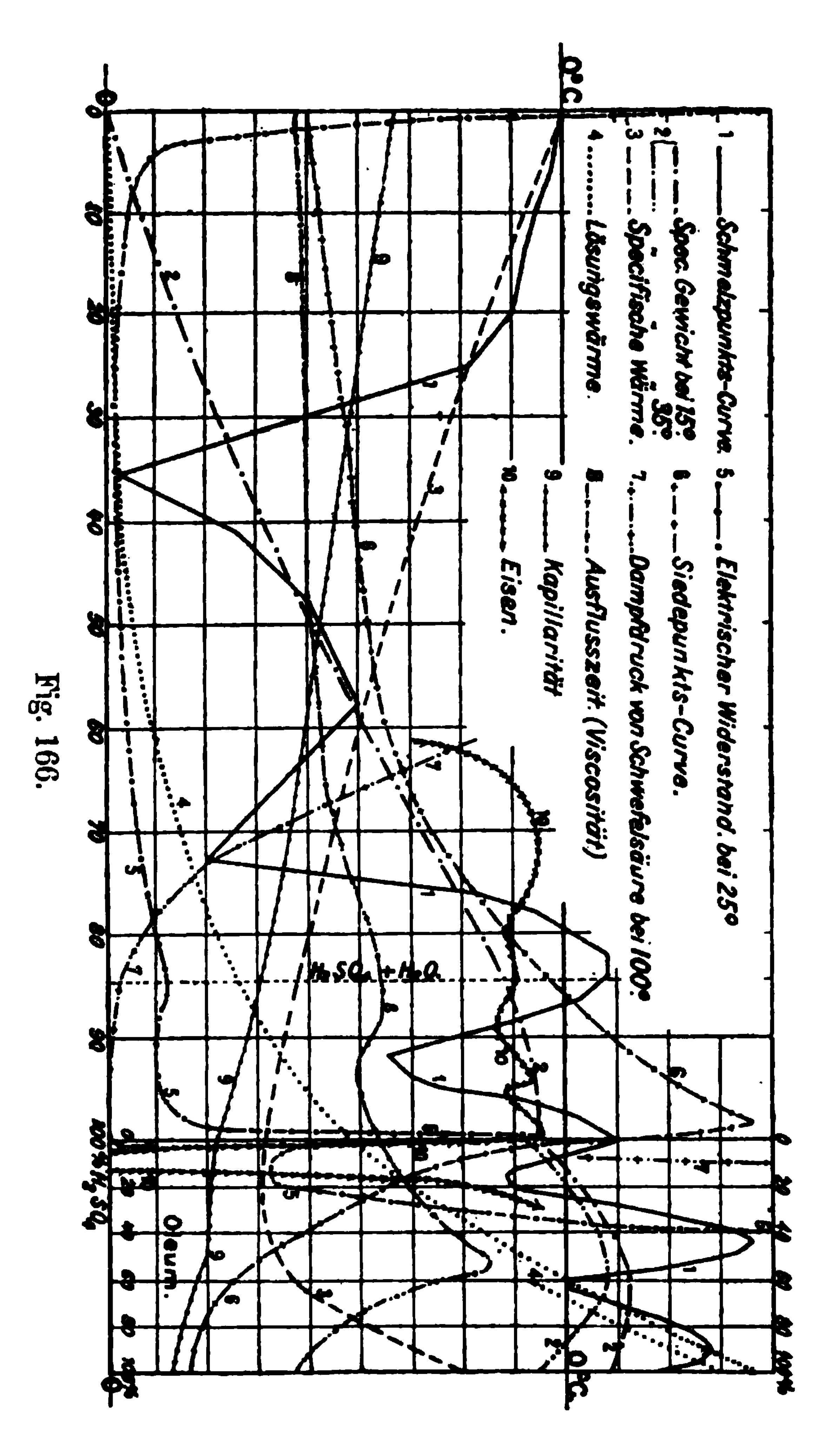


Fig. 166.

1) B. A. S. F. Pat.-Anm. B. 28 724.

allen rauchenden Säuren nicht mit Vortheil anwendbar, indem es zwar wenig angegriffen, dafür aber, was schlimmer ist, zersprengt wird. Die Zersprengung des Gusseisens kann sogar ganz plötzlich, oft unter lautem Knall, erfolgen. Diese merkwürdige Erscheinung beruht darauf, dass in die Poren des Gusseisens diffundirendes Oleum dort sein Zerstörungswerk beginnt, indem es unter dem reducirenden Einfluss des Eisens in Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff verwandelt wird und ev. auch noch Kohlensäure aus dem Kohlenstoff des Eisens erzeugt, alles Gase, deren kritische Temperaturen ziemlich niedrig liegen und in Folge dessen im Innern des Gusseisens hohe Spannungen veranlassen. Zerschlägt man ein derartiges Eisenstück, so erkennt man deutlich Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff durch den Geruch und beobachtet Gasentwickelung, wenn man es unter eine geeignete Flüssigkeit taucht. — Im Gegensatz zu Gusseisen wird Schmiedeisen von schwachen, rauchenden Säuren bis zu Oleum von etwa 27 Proc. Gehalt stark angegriffen. Diese Angreifbarkeit findet ihre Erklärung offenbar in der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser corrosiven Oleumsorten. Ein Blick auf die Curve der Leitfähigkeit der verschieden concentrirten Säure lehrt, dass nach einem bei Monohydrat in eine scharfe Spitze auslaufendem Minimum der Leitfähigkeit das Oleum wieder stark leitend wird, bei etwa 10- bis 15proc. Oleum ein Maximum erreicht, um alsdann ebenso rapid zu unendlich kleinen Werthen herabzusinken. Im nahezu gleichen Sinne verläuft nun aber die Angreifbarkeit des Schmiedeisens (und auch des Zinks), wie dies aus dem Curvenbilde deutlich hervorgeht. In Oleum mit etwa 27 Proc. freiem Schwefelsäureanhydrid wird Schmiedeisen also wieder praktisch vollständig passiv, und es können schmiedeiserne Apparate viele Jahre für die Fabrikation von hochprocentigen Oleumsorten verwendet werden, ohne dass ein wesentlicher Angriff zu bemerken wäre. Auf diese Beobachtungen gründete man ein Verfahren zur Darstellung fast absolut eisenfreier rauchender Schwefelsäure [1]). — Die Schwefelsäure besitzt noch eine Reihe anderer bemerkenswerther Eigenschaften, die in dem vorgeführten Curvenbilde veranschaulicht sind. Das 100proc. Schwefelsäureanhydrid in ganz reinem Zustande ist bekanntlich nach R. Weber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es schmilzt bei 17,7°. Dieses Schwefelsäureanhydrid erhöht seinen Schmelzpunkt nun bei Zuführung geringer Wassermengen und erreicht bei einem Gehalt von etwa 85 Proc. freiem Schwefelsäureanhydrid ein Maximum bei etwa 27°. Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf frisch hergestellte Mischungen, weil länger stehende sich polymerisiren, dann überhaupt nicht mehr schmelzen, sondern erst bei höheren Temperaturen direct sublimiren, indem sie wieder in die gewöhnlichen Modificationen übergehen. Gehen wir mit der Verdünnung noch weiter, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt bis auf 0 bis 2°, erreicht hier bei Oleum mit 60 bis 65 Proc. Schwefel-

1) B. A. S. F. Pat.-Anm. 28290.

säureanhydrid-Gehalt ein Minimum und steigt alsdann wieder auf ein Maximum von + 36°, das zweifellos der Pyroschwefelsäure, $H_2SO_4 + SO_3$, angehört. Dieser höchste Punkt ist insofern noch interessant, als er mit der grössten Dichte, der grössten Zähigkeit und einem auffallenden Knick in der Curve der capillaren Steighöhen nahezu übereinstimmt. — Bei weiterer Verdünnung kommen wir in das Gebiet der für Eisen corrosiven Oleumsorten mit einem Schmelzpunktsminimum von — 12°, und es stimmen hier die Curven der elektrischen Leitfähigkeit, der Angreifbarkeit der Metalle und der Schmelztemperaturen dem Sinne nach überein. Die Curve steigt wieder und erreicht ein Maximum bei + 10° bei der Zusammensetzung Monohydrat. Bei noch weiterer Verdünnung entsteht ein tiefes Abfallen der Erstarrungstemperatur; es wird ein Minimum erreicht von — 35° bei einer uns geläufigen Concentration, der sog. Schwefelsäure 66° Bé. des Handels, dem Hydrat $2 H_2SO_4 + H_2O$, und alsdann steigt die Curve wieder bis auf + 8° bei einem Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$, um alsdann in grosse Tiefen von unter — 50° zu fallen, aus denen sie erst bei 30proc. Schwefelsäure wieder herauskommt, um von 20 Proc. Schwefelsäuregehalt ab fast geradlinig dem Nullpunkte zuzueilen. — Bei der Schmelzpunktscurve ist beachtenswerth, dass jeder Berg einem einfachen Hydrat entspricht, welches einheitlich erstarrt, während die Thäler Mischungen der benachbarten Hydrate bilden, die sich durch Krystallisation entmischen. Untersucht man die Krystalle der zwischen den oberen Wendepunkten liegenden Concentrationen, so zeigen sie die Zusammensetzung des zugehörigen Maximums. Hierauf gründete Lunge sein bekanntes Verfahren zur Darstellung von Monohydrat. Ebenso könnte man auch die Hydrate der anderen Gipfelpunkte technisch auf diesem Wege herstellen, wenn dies heute noch von Interesse wäre. — Auch die Curve der specifischen Wärme nimmt einen bemerkenswerthen Verlauf, indem sie nach einem stetigen Fallen bis zu etwa 20proc. Oleum wieder ansteigt und bei absolutem Schwefelsäureanhydrid den hohen Werth von 0,77 erreicht. Dagegen verläuft die Curve der Lösungswärme von Schwefligsäure bez. Schwefelsäure in viel Wasser durchaus stetig, so dass die verschiedenen Hydratbildungen keine wesentliche Wärmetönung zu besitzen scheinen. Die Curve der Ausflussgeschwindigkeiten gleicher Volume ist insofern beachtenswerth, als Wasser und Schwefelsäureanhydrid fast die gleiche Zähigkeit zeigen. Ihr höchster Gipfel liegt bei der grössten Dichte der rauchenden Schwefelsäure, ein zweiter niedrigerer Wendepunkt bei dem Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$. — Die capillaren Steighöhen fallen mit dem Ansteigen der Concentration der Schwefelsäure, doch zeigen sich auch hier bei dem Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ und bei der grössten Dichte kleine Gipfelpunkte.

Theorie des Contactprocesses. Betrachten wir zunächst den Reactionsverlauf bei Anwendung eines Röstgases, in welchem ausser Stickstoff ein stöchiometrisches Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorhanden ist, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Stromstärke, so sehen wir, dass ein quantitativer Umsatz der Schweflig-

säure in Schwefelsäureanhydrid unter technisch möglichen Bedingungen nicht erreicht wird. Die Curven *S* und *S'* (Fig. 167) zeigen, dass sie je nach der Stromstärke bei 430° ein Maximum von 77 bis 78 Proc. bez. 90 bis 91 Proc. erreichen. Ganz ähnlich verhält sich ein reines Gemisch von Schwefligsäure + Sauerstoff, auch hier ist ein quantitativer Umsatz nicht erreichbar (Curve *S''*). Wendet man dagegen ein Gasgemisch an, in welchem der Sauerstoff oder die Schwefligsäure im Ueberschusse vorhanden sind, so gelingt es durch Massenwirkung des einen Bestandtheils, den andern fast vollständig aus dem Gasgemisch dadurch zu verdrängen, dass er sich mit dem entsprechenden Antheile des überwiegenden Bestandtheils zu Schwefelsäureanhydrid verbindet. Jeder Schwefelsäurecontactprocess wird also um so besser verlaufen, je mehr Sauerstoff im Verhältniss zur Schwefligsäure sich im Gasgemisch befindet, während der Stickstoff sich ganz indifferent bei der Reaction verhält [1]). — Betrachten wir nun das Ver-

Isochroner Verlauf der Reaction $2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3+O_2+22600$ cal

Platin-Contact. Porzellanscherben-Contact.

Fig. 167.

1) Die Formel $SO_2 + O = SO_3$ entspricht demnach nicht den hier obwaltenden Verhältnissen, sie muss vielmehr geschrieben werden

$$2SO_2 + nO_2 = 2SO_3 + (n - 1)O_2,$$

wo n zweckmässig nicht kleiner als = 2 sein soll.

halten eines technischen Röstgases, wie es beim Abrösten von Pyriten erhalten wird und in welchem sich die Schwefligsäure zum Sauerstoff in einem Verhältnisse von ungefähr $2SO_2 : 3O_2$ befindet, entsprechend einer Zusammensetzung von 7 Volumprocenten Schwefligsäure, 10 Volumprocenten Sauerstoff und 83 Volumprocenten Stickstoff. Lassen wir dieses Gasgemisch durch eine leere, gleichmässig geheizte Porzellanröhre strömen, so sehen wir, dass auch schon hier bei gewissen Temperaturen eine, wenn auch geringe, Bildung von Schwefelsäureanhydrid eintritt. Das Resultat dieses Versuches ist durch die Curve *P* auf Fig. 167 graphisch dargestellt. Als weiteren Versuch füllt man das Porzellanrohr mit einer Platincontactsubstanz, z. B. platinirtem Asbest[1]), und durchschreitet nun alle in Betracht kommenden Temperaturen. Schon bei etwas über 200° zeigen sich jetzt die ersten Spuren von Schwefelsäureanhydrid. Mit dem Steigen der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaction sehr rasch zu, so dass sich schon bei 380 bis 400° nahezu alle schweflige Säure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt vorfindet. Von 400 bis 430° bleibt alsdann der quantitative Verlauf annähernd gleich, indem etwa 98 bis 99 Proc. Umsatz erreicht werden können, alsdann aber tritt ein deutlich sichtbarer Zerfall des Schwefelsäureanhydrids in seine Componenten ein, die Curve fällt wieder, wenn auch nicht so steil wie sie vorher angestiegen war. Bei 700 bis 750° werden nur noch etwa 60 Proc. bis die Hälfte der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt, und bei etwa 900 bis 1000° erreicht die Curve den Nullpunkt, bei welchem überhaupt eine Reaction zwischen Schwefligsäure und Sauerstoff nicht mehr nachweisbar ist. — Wiederholt man diesen Versuch unter genau den gleichen Verhältnissen, aber unter Anwendung kleinerer Mengen Contactsubstanz, oder, was dasselbe ist, mit grösseren Stromstärken, so erhält man eine Curvenschaar 2, 3, 4, 5, 6, deren linkes und rechtes Curvenbild ein ganz verschiedenes Aussehen zeigt. Während nämlich die Curven des Bildungsprocesses von Schwefelsäureanhydrid bis zu ihren höchsten Punkten in gewissen Abständen einander annähernd parallel laufen, genauer betrachtet aber etwas divergiren, was auf einen gemeinsamen Anfangspunkt schliessen lässt, convergiren die Curven auf der Zersetzungsseite und vereinigen sich schliesslich alle bei ungefähr der gleichen Temperatur, zwischen 900 bis 1000°, dem Nullpunkt der Reaction. Verfolgt man nun die höchsten Punkte der Bildungscurven, so beobachtet man eine eigenthümliche Bewegung der Maxima der Curven mit fallenden Platinmengen in Richtung der steigenden Temperatur, sowie ein

1) Zu einem derartigen Versuch nimmt man zweckmässig so viel 5 bis 10 Proc. enthaltenden Asbest, dass etwa $^1/_2$ g Platin in der zweiten Hälfte des Rohres vorhanden ist, während der erste Theil leer bleibt und zur Vorheizung der Gase dient.

gleichzeitiges starkes Abnehmen der höchsten erreichbaren procentischen Bildung von Schwefelsäureanhydrid. Verbindet man diese Maxima durch eine Curve, so strebt dieselbe auf der linken Seite asymptotisch nach dem theoretisch möglichen Umsatz von 100 Proc., während die rechte Seite auf einen Punkt in der Nähe von 600° gerichtet ist. Das nahe Zusammenrücken der Curven auf der Zersetzungsseite erweckt nun die Vermuthung, dass der Zerfall des Schwefelsäureanhydrids immer mehr von der angewandten Contactsubstanz unabhängig wird und sich zu einer reinen Function der Temperatur ausbildet. — Die Richtigkeit einer solchen Annahme liess sich sehr einfach durch eine Wiederholung des Versuches unter Weglassung des Platins prüfen, jedoch muss hierzu das Gasgemisch vorher in den Zustand der nahezu völligen Umwandlung der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid vor Beginn des Versuches gesetzt werden. Dieser Versuch wurde ausgeführt, ergab aber ein sehr überraschendes Resultat. Es wurde nämlich die Curve *D* erhalten, welche um mehrere 100° nach rechts verschoben ist und erst bei 800 bis 900° stark abfällt, ohne jedoch den Nullpunkt bei den zur Verfügung stehenden Temperaturen (1100 bis 1200°) völlig zu erreichen. Das einmal gebildete Schwefelsäureanhydrid erweist sich also bei Abwesenheit von Contactsubstanzen als gegen hohe Temperaturen sehr beständig. Aber es liegt hier ein labiles Gleichgewicht vor, welches sich beim Hinzutritt irgend einer Contactsubstanz alsbald ändert und der stabilen Gleichgewichtsmenge zustrebt. Die Curve *E* zeigt diese Beeinflussung, die in der allmählichen Annäherung der Curve *D* an *A* besteht, indem der gleiche Versuch unter Verwendung einer mit Porzellanscherben angefüllten Röhre in gleicher Weise wie bei Curve *D* wiederholt wurde. Es erinnern diese Erscheinungen an diejenigen der Ueberschmelzung und des Siedeverzugs. Porzellan und andere Körper erwiesen sich also bei diesen Temperaturen als ähnliche Katalysatoren wie das Platin. Immerhin bleibt es aber ausserordentlich bemerkenswerth, dass bei den hier angewandten hohen Temperaturen der hellen Rothglut derartige starke Verzögerungen in der glatten Erreichung des stabilen Gleichgewichtes noch vorhanden sein können. — Die Bildungsreaction der Curven 1, 2, 3, 4 ist also von der Zeitdauer der Berührung des Gases mit der Contactsubstanz abhängig. Es gibt nun ein sehr geeignetes Mittel, uns über die Geschwindigkeiten der Bildungsreaction eine klare Vorstellung zu machen, wenn man den Verlauf bei verschiedener Zeitdauer isotherm construirt, wobei auf der X-Achse die Zeitdauer, oder was dasselbe ist, die Platinmenge, auf der Y-Achse wiederum die in Schwefelsäureanhydrid übergeführte Menge Schwefligsäure aufgetragen wird. So erhält man ein Curvenbild, Fig. 168 (S. 430), aus welchem sofort z. B. folgt, welche Zeit oder welche Menge Platin bei einer bestimmten Temperatur zu einem bestimmten Umsatze von Schwefelsäure zu Schwefelsäureanhydrid erforderlich ist. Der Verlauf der Curven lehrt ferner, dass diese bei Null beginnen und parallel zur X-Achse asymptotisch verlaufen, indem sie dem der Temperatur ent-

sprechenden Maximum zustreben. Man sieht weiter, dass die Curven mit steigender Temperatur und mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure sich immer stärker krümmen, sich aber dabei immer mehr von dem vollkommenen Umsatze entfernen. Schliesslich wird die Anfangsgeschwindigkeit so gross, dass der Beginn der Curven bei höheren Temperaturen mit der Y-Achse fast zusammenfällt. — Das erste Auftreffen der Röstgase auf die Contactmasse muss also mit einer sehr heftigen Reaction verbunden sein, und es tritt alsdann die schon erwähnte starke **Selbsterhitzung der ersten** Antheile der Contactmasse ein, welche je nach der Art der Aussenkühlung sich eventuell bis zur sichtbaren Glut steigern kann. — Aus dem Verlauf der Curven folgt ferner, dass bei der früher allgemein angewandten Glühtemperatur der Contactöfen die Erzielung eines quantitativen Verlaufes der Reaction schon aus diesem Grunde nicht möglich war, und dass es nur das Schwefeltrioxyd selbst ist, das eine stark verzögernde Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaction ausübt. — Als das wichtige Resultat dieser Versuche ergibt sich also eine Linie der **stabilen** Gleichgewichte, die das ganze Temperaturgebiet in zwei Theile theilt. Das Gebiet unterhalb 200° und unterhalb 900 bis 1000° kann im technischen Sinne als reactionslos bezeichnet werden; zwischen

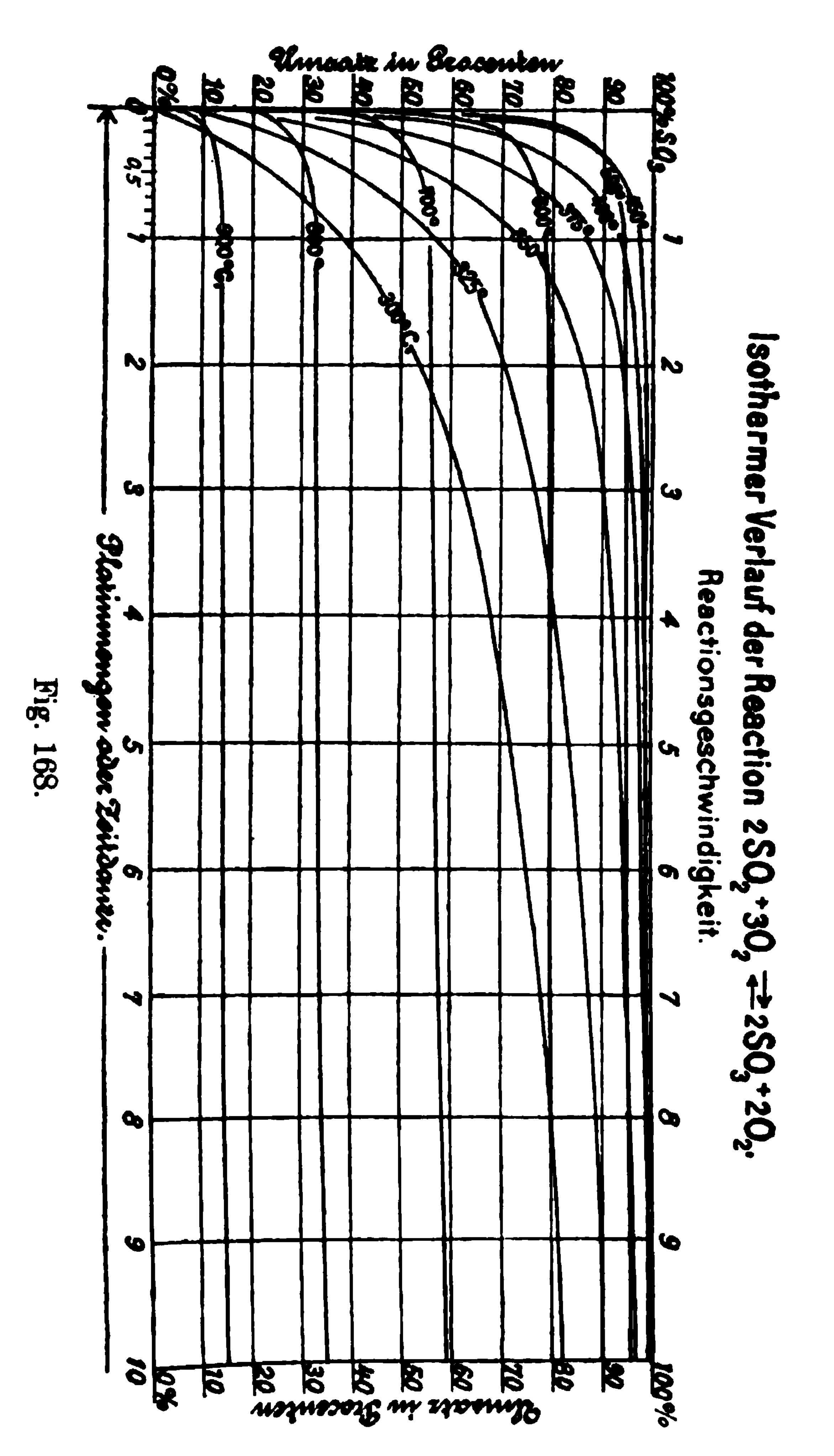


Fig. 168.

200° und 450° vollzieht sich vorwiegend die Bildungsreaction, während von hier ab die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids mit sehr grosser Reactionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt. Daraus können wichtige technische Schlüsse gezogen werden. Denn, wenn auch die Grenzlinie *A* nur für ein bestimmtes technisches Gasgemisch ermittelt worden ist, so werden doch die verschiedenen, praktisch in Frage kommenden Fälle kaum einen allzu grossen Einfluss auf die Lage dieses stabilen Gleichgewichtes ausüben können. — Es ist nun klar, dass diese Grenzlinie von der Art des Contactmittels theoretisch und praktisch genommen unabhängig sein muss, woraus folgt, dass nur diejenigen Contactsubstanzen im Stande sein werden, in einer Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaction herbeizuführen, die bei den Temperaturen der Bildungszone, also unter etwa 450°, ihre höchste Wirksamkeit besitzen. Alle Contactsubstanzen, die erst jenseits dieser Temperatur ihre maximale Kraft entfalten, werden niemals die Reaction zu einem quantitativen Ergebnisse zu führen vermögen, auch wenn sie noch so lange mit den Gasen in Contact bleiben würden. Bis heute aber gibt es nur eine Contactsubstanz, welche die genannten Bedingungen erfüllt, und das ist das Platin, welches auch durch kein anderes Metall der Platingruppe mit auch nur annähernd gleichem Erfolg ersetzt werden kann.

Die jährliche Production an Schwefelsäureanhydrid betrug:

im Jahre	1888 . .	18500 t
„ „	1894 . .	39000
„ „	1899 . .	89600
„ „	1900 . .	116000

Zur Bestimmung der Schmelztemperaturen wurde ein die Säure enthaltender Glascylinder (grosses Reagensglas), in welchem sich ein bewegliches, in $^1/_{10}$-Grade getheiltes Thermometer befand, in ein kühlendes Bad getaucht. Hierbei wurde nun zunächst diejenige Temperatur beobachtet, auf welche die Säure unter Umrühren abgekühlt werden konnte, ohne zu erstarren (Unterschmelzung). Sobald die ersten Krystalle sich bildeten, wurde das Gefäss aus dem kühlenden Bade herausgenommen und nun unter Umrühren die höchste Temperatur beobachtet, auf welche das Thermometer stieg, um auch bei weiterer Erstarrung der Flüssigkeit constant zu bleiben (Schmelztemperatur s. Tabelle). Alsdann wurden die Krystalle wiederum langsam durch vorsichtiges Erwärmen eingeschmolzen und die Temperatur beobachtet, bei welcher der letzte Rest schmolz.

Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des Oleums von 0 bis 100 Proc. SO_3.

Schwefelsäure				Oleum		
Ges. SO_3 Proc.	Schmelzp.	Ges. SO_3 Proc.	Schmelzp.	SO_3 frei Proc.	Schmelzp.	
	°		°		°	
1	— 0,6	69	+ 7,0	0	+ 10,0	
2	— 1,0	70	+ 4,0	5	+ 3,5	
3	— 1,7	71	— 1,0	10	— 4,8	
4	— 2,0	72	— 7,2	15	— 11,2	
5	— 2,7	73	— 16,2	20	— 11,0	
6	— 3,6	74	— 25,0	25	— 0,6	
7	— 4,4	75	— 34,0	30	+ 15,2	
8	— 5,3	76 } sog.	— 32,0	35	+ 26,0	
9	— 6,0	77 } 66°	— 28,2	40	+ 33,8	
10	— 6,7	78 } Bé.	— 16,5	45	+ 34,8	
11	— 7,2	79	— 5,2	50	+ 28,5	
12	— 7,9	80	+ 3,0	55	+ 18,4	
13	— 8,2	81	+ 7,0	60	+ 0,7	
14	— 9,0	81,63	+ 10,0	65	+ 0,8	
15	— 9,3	82	+ 8,2	70	+ 9,0	
16	— 9,8	83	— 0,8	75	+ 17,2	
17	— 11,4	84	— 9,2	80	+ 22,0	
18	— 13,2	85	— 11,0	85	+ 33,0	(27°)[1]
19	— 15,2	86	— 2,2	90	+ 34,0	(27,7°)
20	— 17,1	87	+ 13,5	95	+ 36,0	(26°)
21	— 22,5	88	+ 26,0	100	+ 40,0	(17,7°)
22	— 31,0	89	+ 34,2			
23	— 40,1	90	+ 34,2			
—	{ unter	91	+ 25,8			
—	{ — 40,0	92	+ 14,2			
61	— 40,0	93	+ 0,8			
62	— 20,0	94	+ 4,5			
63	— 11,5	95	+ 14,8			
64	— 4,8	96	+ 20,3			
65	— 4,2	97	+ 29,2			
66	+ 1,2	98	+ 33,8			
67	+ 8,0	99	+ 36,0			
68	+ 8,0	100	+ 40,0			

1) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des noch nicht polymerisirten, frisch hergestellten Oleums.

Specifisches Gewicht der rauchenden Schwefelsäure bei 35°.

Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Gew.	Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Gew.
81,63	0	1,8186	83,46	10	1,8565
81,99	2	1,8270	83,82	12	1,8627
82,36	4	1,8360	84,20	14	1,8692
82,73	6	1,8425	84,56	16	1,8756
83,09	8	1,8498	84,92	18	1,8830

Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Gew.	Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Gew.
85,30	20	1,8919	93,02	62	1,9709
85,66	22	1,9020	93,38	64	1,9672
86,03	24	1,9092	93,75	66	1,9636
86,40	26	1,9158	94,11	68	1,9600
86,76	28	1,9220	94,48	70	1,9564
87,14	30	1,9280	94,85	72	1,9502
87,50	32	1,9338	95,21	74	1,9442
87,87	34	1,9405	95,58	76	1,9379
88,24	36	1,9474	95,95	78	1,9315
88,60	38	1,9534	96,32	80	1,9251
88,97	40	1,9584	96,69	82	1,9183
89,33	42	1,9612	97,05	84	1,9115
89,70	44	1,9643	97,42	86	1,9046
90,07	46	1,9672	97,78	88	1,8980
90,44	48	1,9702	98,16	90	1,8888
90,81	50	1,9733	98,53	92	1,8800
91,18	52	1,9749	98,90	94	1,8712
91,55	54	1,9760	99,26	96	1,8605
91,91	56	1,9772	99,63	98	1,8488
92,28	58	1,9754	100,00	100	1,8370
92,65	60	1,9738			

Specifisches Gewicht der concentrirten und rauchenden Schwefelsäure bei 15° und 45.

H_2SO_4 Proc.	Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Gew. bei 15°	Spec. Gew. bei 45°
95,98	78,35	—	1,8418	—
96,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	79,72	—	1,8434 Max.	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388 Min.	—
99,76	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	87,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964 Max.
—	92,65	60,0	2,020 Max.	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,0	1,984	1,814

Specifische Wärme[1]). Als Calorimeter diente ein mit Kammzugwolle isolirtes Gefäss aus Zinkblech, welches 2 k Wasser von Zimmertemperatur enthielt. In einem Glaskolben wurde 1 k der zu bestimmenden Säure auf etwas über 35° erwärmt, alsdann unter Umschütteln auf 35° abkühlen gelassen und nun rasch in das Calorimeterwasser gebracht und wieder unter Umschütteln bis auf 25° abkühlen gelassen und aus dem Calorimeter entfernt. Die Temperaturmessung im Calorimeter geschah durch ein Beckmann'sches, in $^1/_{100}$-Grade getheiltes Thermometer, dessen Scalaeintheilung geprüft war. Der gefundene Werth wurde durch den Wärmewerth des benutzten Theils des Calorimeters und des Glaskolbens corrigirt.

Specifische Wärme.

Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Wärme	Ges. SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Spec. Wärme
76,8	—	0,3691*	91	51,00	0,370
78,4	—	0,3574*	92	56,45	0,400
80	—	0,350	93	61,89	0,425
80,0	—	0,3574*	93,3	63,5	0,4325*
81,5	—	0,3478*	94	67,34	0,455
82	2,0	0,345	94,64	70,6	0,4730*
83,46	10,0	0,3417*	95	72,78	0,495
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
85,48	20,95	0,3391*	96,52	81,0	0,5598*
86	23,78	0,340	97	83,67	0,590
87,13	29,74	0,3392*	97,99	88,6	0,6526*
88	34,67	0,350	98	89,12	0,650
88,75	38,75	0,3498*	99	94,56	0,710
90	45,56	0,360	99,8	98,9	0,7413*
90,1	46,1	0,3599*	100	100,0	0,770
90,73	49,4	0,3660*			

Die mit * bezeichneten Zahlen sind beobachtete Werthe, die anderen sind graphisch hieraus ermittelt.

Lösungswärme. Das Calorimeter bestand aus einem etwa 8 *l* fassenden Glaskolben, welcher in ein Blechgefäss unter sorgfältigster Isolation mit Kammzugwolle bis an den Hals eingesetzt war und 5 bis 6 k Wasser von Zimmertemperatur (18 bis 22°) enthielt. Das ganze Calorimeter konnte am äusseren Blechgefässe erfasst und umgeschüttelt werden. Zur Anwendung kamen je nach der Concentration 40 bis 15 g Säure, die in einer mit zwei capillaren Ausgängen versehenen dünnwandigen Glaskugel eingeschlossen waren. Die Säure wurde alsdann nach dem Abbrechen der beiden capillaren Enden eventuell mit Hilfe von trockener Druckluft so rasch als angängig unter die Oberfläche des

1) Die Werthe für hydratische Schwefelsäure siehe Lunge's Handbuch, 1893, S. 123.

Wassers des Calorimeters ausfliessen gelassen. Die Glaskugel und ihre angesetzten capillaren Röhren wurden schliesslich rasch zertrümmert und ebenfalls in das Calorimeter geworfen. Alsdann wurde umgeschüttelt und die höchste Temperatur an einem in $^1/_{100}$-Grade getheilten Beckmann'schen Thermometer abgelesen. Der gefundene Werth wurde durch den Wärmewerth des Calorimeters und Thermometers corrigirt. Die Gewichte wurden nicht auf den leeren Raum reducirt, weil diese Correctur weniger als $^1/_{10}$ der Versuchsfehler beträgt.

Lösungswärme der Schwefelsäure und des Oleums.

Schwefelsäure			Oleum			
SO_3 Proc.	H_2SO_4 Proc.	Cal.	SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Cal.	Lösungswärme des festen Oleums Cal.
50	61,25	39	82	2,0	199	—
51	62,48	41	83	7,5	210	—
52	63,70	44	84	12,9	223,5	—
53	64,93	46,5	85	18,3	237,5	—
54	66,15	49	86	23,8	250	—
55	67,38	51,5	87	29,2	265	—
56	68,60	54	88	34,7	278	—
57	69,83	57	89	40,1	292	—
58	71,05	59,5	90	45,6	308	286
59	72,28	62	91	51,0	325	304
60	73,50	65	92	56,4	344	322
61	74,73	68	93	61,9	363	340
62	75,95	72	94	67,3	381	360
63	77,18	75	95	72,8	401	380
64	78,40	79	96	78,3	421	402
65	79,63	83,5	97	83,7	442	423
66	80,85	88	98	89,1	465	442
67	82,08	93	99	94,6	490	463
68	83,30	98	100	100,0	515	486
69	84,53	103				
70	85,75	108				
71	86,98	113				
72	88,20	119				
73	89,43	126				
74	90,65	133				
75	91,88	139				
76	93,10	146				
77	94,33	152				
78	95,55	160				
79	96,78	168				
80	98,00	178				
81	99,23	188				
81,63	100,00	193				

Angreifbarkeit des Eisens. Zu den Versuchen dienten eiserne prismatische Stäbe von 10 × 10 × 100 mm, deren Oberflächen

gehobelt und geschlichtet waren. Nach dem Entfetten mit Natronlauge und Alkohol wurden sie im Exsiccator getrocknet, gewogen und 72 Stunden in die betreffende Säure unter Luftabschluss gelegt. Alsdann wurde die Säure von den prismatischen Stäben abgegossen, diese mit viel Sodalösung, heissem Wasser und Alkohol gewaschen und mit einem baumwollenen Tuch sorgfältig abgerieben. Hierauf wurde im Exsiccator getrocknet und schliesslich gewogen.

Angreifbarkeit des Eisens.

Abnahme pro Quadratmeter und Stunde in Grammen nach 72stündiger Einwirkung der Säure bei 18 bis 20°.

H_2SO_4 Proc.	SO_3 Proc.	Gusseisen	Flusseisen	Schweisseisen
48,8	39,9	6,2177	—	—
61,2	50,0	0,1510	—	0,3032
67,7	55,3	0,0847	—	0,0789
73,4	59,9	0,0662	—	0,0623
79,7	65,0	0,1560	—	0,1159
83,7	68,4	0,1388	—	0,1052
85,1	69,5	0,1306	—	0,1034
88,2	72,0	0,1636	—	0,1417
90,6	73,9	0,1760	—	0,1339
92,0	75,2	0,0983	—	0,1040
93,0	75,9	0,0736	0,0987	0,0855
94,1	77,0	0,0723	0,0933	0,0708
95,4	77,9	0,1274	0,1471	0,1209
96,8	79,0	0,1013	0,0815	0,0988
98,4	80,3	0,0681	0,0533	0,0655
98,7	80,6	0,0583	0,0509	0,0570
99,2	81,0	0,0568	0,0418	0,0504
99,30	81,07	0,057	0,042	0,050
99,50	81,25	0,060	0,038	0,049
99,77	81,45	0,066	0,042	0,049
100,00	81,63	0,087	0,088	0,076
81,8 Ges. SO_3	0,91 SO_3 frei	0,201	0,393	0,323
82,02	2,00	0,190	0,285	0,514
82,28	3,64	0,132	0,441	0,687
82,54	4,73	0,154	0,956	1,075
82,80	7,45	0,151	0,566	1,321
83,50	10,17	0,079	0,758	1,540
84,20	12,89	0,270	1,024	0,892
84,62	16,16	0,271	1,400	0,758
85,05	18,34	0,076	1,988	1,530
86,00	23,78	0,070	0,245	0,471
88,24	34,67	0,043	0,033	0,053
90,07	45,56	0,040	0,018	0,019

	Gehalt an Ges. Kohlenstoff,	Graphit.
Gusseisen . .	3,55 Proc.	2,787 Proc.
Flusseisen . .	0,115 „	—
Schweisseisen .	0,076 „	—

Siedepunkte.

H_2SO_4 Proc.	SO_3 Proc.	SO_3 frei Proc.	Siedepunkt	Barometerstand mm
61,69	50,36	—	140°	750
70,90	57,88	—	162	750
81,49	66,44	—	202	750
89,23	72,84	—	240	750
96,26	78,56	—	292	750
98,54	80,44	—	317	750
99,91	81,56	—	273	753
—	82,3	3,64	212	759
—	83,4	9,63	170	759
—	86,45	26,23	125	759
—	89,5	42,84	92	759
—	93,24	63,20	60	759
—	99,5	97,2	43	759

Als Siedepunkt wurde diejenige Temperatur betrachtet, welche ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer beim ersten Aufwallen der Flüssigkeit zeigte. Lässt man die Flüssigkeit am Rückflusskühler sieden, so erhält man etwas höhere Werthe.

Dampfdruck einiger Oleumsorten.

(3/4 Vol. Oleum + 1/4 Vol. Luft.)

Temp.	Druck von Oleum 30 Proc. Atm.	Druck von Oleum 40 Proc. Atm.	Druck von Oleum 50 Proc. Atm.	Druck von Oleum 60 Proc. Atm.	Druck von Oleum 70 Proc. Atm.	Druck von Oleum 80 Proc. Atm.	Druck von Oleum 100 Proc. Atm.
35°	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75	0,340	0,475	1,000	1,570	2,525	2,800	3,300
80	0,400	0,575	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90	0,530	0,825	1,700	2,575	4,400	5,050	5,900
95	0,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesammtem SO_3.

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81,63	0,0	84,7	16,7	87,8	33,6	90,9	50,5	94,0	67,3	97,0	83,7
81,7	0,4	84,8	17,2	87,9	34,1	91,0	51,0	94,1	67,9	97,1	84,2
81,8	0,9	84,9	17,8	88,0	34,7	91,1	51,6	94,2	68,4	97,2	84,8
81,9	1,5	85,0	18,3	88,1	35,2	91,2	52,1	94,3	69,0	97,3	85,3
82,0	2,0	85,1	18,9	88,2	35,8	91,3	52,6	94,4	69,5	97,4	85,8
82,1	2,6	85,2	19,4	88,3	36,3	91,4	53,2	94,5	70,1	97,5	86,4
82,2	3,1	85,3	20,0	88,4	36,8	91,5	53,7	94,6	70,6	97,6	86,9
82,3	3,6	85,4	20,5	88,5	37,4	91,6	54,3	94,7	71,2	97,7	87,5
82,4	4,2	85,5	21,0	88,6	37,9	91,7	54,8	94,8	71,7	97,8	88,0
82,5	4,7	85,6	21,6	88,7	38,5	91,8	55,4	94,9	72,2	97,9	88,6
82,6	5,3	85,7	22,2	88,8	39,0	91,9	55,9	95,0	72,8	98,0	89,1
82,7	5,8	85,8	22,7	88,9	39,6	92,0	56,4	95,1	73,3	98,1	89,7
82,8	6,4	85,9	23,2	89,0	40,1	92,1	57,0	95,2	73,9	98,2	90,2
82,9	6,9	86,0	23,8	89,1	40,6	92,2	57,5	95,3	74,4	98,3	90,7
83,0	7,5	86,1	24,3	89,2	41,2	92,3	58,1	95,4	75,0	98,4	91,3
83,1	8,0	86,2	24,9	89,3	41,7	92,4	58,6	95,5	75,5	98,5	91,8
83,2	8,5	86,3	25,4	89,4	42,3	92,5	59,2	95,6	76,1	98,6	92,4
83,3	9,1	86,4	26,0	89,5	42,8	92,6	59,7	95,7	76,6	98,7	92,9
83,4	9,6	86,5	26,5	89,6	43,4	92,7	60,3	95,8	77,1	98,8	93,5
83,5	10,2	86,6	27,0	89,7	43,9	92,8	60,8	95,9	77,7	98,9	94,0
83,6	10,7	86,7	27,6	89,8	44,5	92,9	61,3	96,0	78,3	99,0	94,6
83,7	11,3	86,8	28,1	89,9	45,0	93,0	61,9	96,1	78,8	99,1	95,1
83,8	11,8	86,9	28,7	90,0	45,6	93,1	62,4	96,2	79,3	99,2	95,6
83,9	12,3	87,0	29,2	90,1	46,1	93,2	63,0	96,3	79,9	99,3	96,2
84,0	12,9	87,1	29,8	90,2	46,6	93,3	63,5	96,4	80,4	99,4	96,7
84,1	13,4	87,2	30,3	90,3	47,2	93,4	64,1	96,5	81,0	99,5	97,3
84,2	14,0	87,3	30,9	90,4	47,7	93,5	64,6	96,6	81,5	99,6	97,8
84,3	14,5	87,4	31,4	90,5	48,3	93,6	65,2	96,7	82,0	99,7	98,4
84,4	15,1	87,5	31,9	90,6	48,8	93,7	65,7	96,8	82,6	99,8	98,9
84,5	15,6	87,6	32,5	90,7	49,4	93,8	66,2	96,9	83,1	99,9	99,5
84,6	16,2	87,7	33,0	90,8	49,9	93,9	66,8				

Ammoniak.

Abtreibeapparat für Ammoniakwasser. Nach Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 121 743) sind in den über einander angeordneten Zellen *a* (Fig. 169 u. 170 (S. 440) die Dampfeintrittsstutzen *b* mit den darüber liegenden, unten gezackten Hauben *c* und die den Uebertritt der Flüssigkeit aus einer Zelle in die andere bez. den Auslauf vermittelnden Rohre *d* in bekannter Weise angeordnet. Dagegen sind die den Lauf des abzutreibenden Wassers regelnden Zwischenwände *e* nicht, wie bisher, mit dem Boden *f* der Zellen *a* fest verbunden, sondern herausnehmbar angebracht, indem sie einerseits in einem an der Innenwand der Zelle vorgesehenen Falze *g*, andererseits in einem Falze *h* auf dem Boden *f* ruhen und durch eine

Schwefelsäureproduction Deutschlands i. J. 1900 (vgl. S. 454):

Staaten und Landestheile	Menge	Werth	Werth auf 1 t	Das verarbeitete Material (ausschl. Brennmaterial) bestand aus Erzen und Schlacken	aus anderen (Zuschlags-) Materialien
	t	1000 Mk.	Mk.	t	t
Schwefelsäure.					
Preussen.					
Provinz Schlesien . . .	84 415	2 328	27,58	177 501	1 155
„ Sachsen . . .	50 548	1 114	22,04	15 826	425
„ Hannover . . .	30 885	775	25,10	18 052	245
„ Westfalen . .	64 961	1 499	23,08	40 304	322
„ Rheinland . .	136 426	3 361	24,64	37 924	131
Uebriges Preussen . .	59 010	1 773	30,01	33 060	3 351
Königreich Preussen (ausschl. Communion-Harz)	566 368	14 547	25,68	410 160	14 992
Bayern	123 910	5 010	40,43	80 532	80
Sachsen	15 682	466	29,75	—	—
Hessen	39 853	948	23,80	22 394	265
Braunschweig (einschliessl. Communion-Harz) . .	17 840	500	28,02	3 906	—
Hamburg	24 351	884	36,31	16 460	755
Elsass-Lothringen . . .	13 847	425	30,72	10 165	—
Uebrige deutsche Staaten .	27 523	560	20,30	19 423	254
Deutsches Reich . .	829 375	23 340	28,14	563 040	16 346
Rauchendes Vitriolöl.					
Deutsches Reich	20 495	942	45,97	—	—

gemeinsame Querstange *f* in ihrer Lage gehalten werden. Die Stange *i*, welche sich mit den Ausschnitten in entsprechend angeordnete Einkerbungen der Zwischenwände *e* legt, wird durch Einklinken unterhalb der an der Zellenwand oder an den Reinigungsdeckeln sitzenden Nasen *k* festgelegt und dient gleichzeitig dazu, sämmtliche in einer Zelle befindlichen Hauben *c* gegen den Boden *f* anzudrücken und in ihrer Stellung über den Stutzen *b* zu sichern. Dies geschieht in der Weise, dass über die reihenweise angeordneten Hauben *c* eine entsprechende Anzahl Stangen *m* gelegt sind, welche durch die quer dazu liegende Stange *i* beim Einklinken derselben gemeinschaftlich niedergedrückt und festgehalten werden. Die Stangen *m* stehen mit der Querstange *i* zweckmässig ähnlich in Eingriff, wie letztere mit dem oberen Theile der Zwischenwände *e*. Vermöge dieser Anordnung können die Zellen *a* des

Apparates im Bedarfsfalle leicht und rasch gereinigt werden, da nach Entfernung der Stangen *i* und *m* sowohl die Zwischenwände *e* als auch

Fig. 169.

Fig. 170.

B

die Hauben *c* herausgenommen werden können, während letztere während des Betriebes durch die beschriebene Stangenverbindung unter allen Umständen in ihrer normalen Lage erhalten bleiben.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 124 978 werden, um die Rohre *a* (Fig. 171), welche den Ueberlauf des abzutreibenden Wassers aus einer Zelle in die andere bez. den Auslauf vermitteln und wegen der sich bildenden Ablagerungen häufiger Reinigung bedürfen, leicht zugänglich zu machen, dieselben in die Wandung des Apparates verlegt und mit einer durch einen Deckel *b* o. dgl. verschliessbaren Oeffnung versehen, welche die Reinigung der Rohre *a* von aussen ermöglicht. Zu diesem

Fig. 171.

Fig. 172

A

B

Zwecke erhalten die Rohre *a* vortheilhaft eine muldenförmige Gestalt (Fig. 172). Natürlich kann die dargestellte Einrichtung hinsichtlich ihrer constructiven Einzelheiten mannigfache Abänderungen erfahren, ohne dass das Wesen vorliegender Erfindung hierdurch berührt wird.

Zur Herstellung von festem Ammoniak werden nach Angabe von Marquart & Schulz (D. R. P. Nr. 124 976) 3 bis 5 Th. stearinsaures Natron in 10 Th. wässerigem Ammoniak unter schwachem Erwärmen im Wasserbade gelöst, die Lösung wird sofort unter beständigem Umrühren in 85 bis 90 Th. 30proc. Ammoniak, das auf 40° erwärmt ist, gegossen. Nach kurzer Zeit erstarrt die gesammte Flüssigkeit zu einer festen Masse, welche annähernd die Consistenz des festen Paraffins besitzt. Zur Lösung des stearinsauren Natrons kann auch 80proc. Spiritus an Stelle des wässerigen Ammoniaks verwendet werden. Schon beim Liegen an der Luft, schneller bei schwachem Erwärmen, gibt das feste Ammoniak seinen gesammten Ammoniakgehalt wieder ab, und es hinterbleibt ein nur geringer Rückstand (3 bis 5 Proc.) von stearinsaurem Natron.

Gaswasser der Gaswerke zu Leeds enthielt nach A. W. Cooke (J. Chemical 1901) im Liter mg:

$(NH_4)_2CO_3$	3397
$(NH_4)_2S$	372
NH_4Cl	1261
NH_4CNS	93
$(NH_4)_2SO_4$	63
$(NH_4)_2S_2O_3$	334
$(NH_4)_4Fe(CN)_6$	Sp.

Fig. 173.

Kalkzuführung bei der Verarbeitung des Ammoniakwassers bespricht E. Blum (J. Gasbel. 1901, 895). Eine Gasanstalt, welche 10 Mill. cbm Jahresabgabe an Gas hat, wird etwa 3330 t Ammoniakwasser gewinnen. Wird dieses Wasser verarbeitet, so sollen in dem Abwasser auf 1 *l* Wasser nur 50 mg NH_3 enthalten sein. Es ergibt dies einen Verlust von 165 k NH_3 im Jahre, bez. bei einem Werthe von 65 Pfg. für 1 k insgesammt 107,25 Mk. Wenn dagegen das Abwasser 0,05 Proc. NH_3 enthält in 10 000 Th. Wasser (ein bei den alten Apparaten als günstig erachtetes Ergebniss), so erhöht sich der Jahresverlust auf 1072,50 Mk. Er beschreibt eine bewährte Pumpe für die

Zuführung der Kalkmilch. Die Anordnung derselben in Verbindung mit einer kleinen Verdichtungsanlage, welche 3 cbm Wasser in 24 Stunden verarbeitet, ist in Fig. 173 dargestellt. In derselben ist *A* der Abtreibeapparat, *B* der Rückflusskühler, *C* der Kohlensäurewäscher, *D* der Kalkfänger, welcher austretenden Kalk zurückhält, *E* der Kühler, in welchem die Verdichtung stattfindet, *F* die Dampfpumpe und *G* das Vertheilungsventil. Der Weg der Kalkmilch ist mit *1*, der des Gaswassers mit *2*, des Dampfes mit *3* bezeichnet.

Bildung von Ferrocyan aus Gaswasser. E. Donath (J. Gasbel. 1901, 880) sah einen Bestandtheil eines Feldmann'schen Destillationsapparates, welcher seiner ganzen Masse nach mürbe geworden war, so dass man mit dem Messer an verschiedenen Stellen durch die ziemlich starke Wand durchfahren konnte. Die abgekratzte Masse bestand grösstentheils aus Graphit und Berlinerblau, welch letzteres jedenfalls unter Vermittelung der Sulfide des Gaswassers in derselben bekannten Weise entstanden sein dürfte wie in der Gasreinigungsmasse. Das Eisen ist zunächst in Schwefeleisen und dann in Berlinerblau umgewandelt worden.

Die Weltproduction von schwefelsaurem Ammoniak im Jahre 1900 wird auf 493 000 t geschätzt; sie vertheilt sich auf die einzelnen Productionsländer im Vergleich mit den beiden Vorjahren folgendermaassen (t):

	1900	1899	1898
Grossbritannien	210 000	208 000	196 500
Deutschland	120 000	110 000	100 000
Vereinigte Staaten von Amerika	58 000	52 000	49 000
Frankreich	37 000	36 000	35 000
Belgien, Holland, Schweden, Norwegen und Dänemark	33 000	32 000	30 000
Oesterreich, Russland, Spanien und andere europäische Länder	35 000	30 000	30 000
Zusammen	493 000	468 000	440 500

Der Werth der erzeugten Menge im letzten Jahre beträgt nach dieser Schätzung ungefähr 130 Mill. Frcs.

An der Spitze der Producenten steht Grossbritannien, wo nach Schätzung (der Firma Bradbury & Hirsch in Liverpool) gewonnen wurden (je 1000 t):

	1900	1899	1898	1897	1896	1895
bei der Gaserzeugung	138	136	130	133	127	119,6
aus Hochöfen	18	18	17,7	18	16,5	14,6
aus Schiefer	39	38,5	37,3	37	38	38,3
aus Koksöfen	15	15	11,5	10	9	7
Zusammen	210	207,5	196,5	198	190,5	179,5

Kaliumverbindungen.

Zur Beseitigung der bei Verarbeitung von Mineralien (Kalisalzen) entstehenden Abfalllaugen werden nach C. Przibylla (D. R. P. Nr. 123 289) die Abfalllaugen in solche beim Bergwerksbetriebe gebildete Hohlräume geleitet und dort aufgespeichert, deren Wände aus Salzen bestehen, für welche die Laugen gesättigt sind, und welche somit von den Laugen nicht angegriffen werden. Es kommen dabei in Betracht (je nach der Beschaffenheit der Laugen) die Hohlräume in dem sog. älteren Steinsalz, als auch im Kalisalzlager selbst. Das Gefälle der in die Tiefe geleiteten Laugen lässt sich zugleich für den Betrieb einer Turbine oder sonstige Kraftmaschine ausnutzen.

Reinigung des nach dem Magnesiaverfahren dargestellten Kaliummagnesiumcarbonats nach Salzbergwerk Neustassfurt (D. R. P. Nr. 125 987). Kaliummagnesiumcarbonat muss, bevor es zur Gewinnung von Kaliumcarbonat verarbeitet wird, von dem durch Wechselzersetzung gebildeten Chlormagnesium gereinigt werden, da das Chlormagnesium eine Rückzersetzung des Kaliumcarbonats herbeiführt. Im Pat. 55 182 ist die Reinigung des Kaliummagnesiumcarbonats mittels einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser beschrieben. Es zeigte sich, dass die Reinigung des Kaliummagnesiumcarbonats mittels Wassers oder mittels kohlensäurehaltigen Wassers zwar ausführbar ist, aber sehr rasch bewirkt werden muss, wenn man die Zersetzung desselben, die durch längere Einwirkung des Wassers herbeigeführt wird, vermeiden will. Es kam somit darauf an, durch Versuche festzustellen, wie man die Reinigung des Kaliummagnesiumcarbonats möglichst rasch zu Ende führen kann. Die Benutzung von Filterpressen erwies sich als erfolglos; das Abnutschen der Flüssigkeit beschleunigte zwar die Operation, jedoch wurde das gewünschte Resultat dadurch noch nicht erreicht. — Weitere Versuche ergaben, dass die Reinigung des Kaliummagnesiumcarbonats durch geringe Mengen schlammiger Bestandtheile sehr erschwert wird, und dass man einen ausserordentlichen Fortschritt dadurch erzielen kann, wenn man die schlammigen Bestandtheile von dem körnigen Kaliummagnesiumcarbonat vor der Reinigung des letzteren trennt. — Die schlammigen Bestandtheile, welche das Kaliummagnesiumcarbonat begleiten, bestehen aus Thon, Calciumcarbonat und nicht reactionsfähigem Magnesiumcarbonat; sie sind in dem verwendeten Chlorkalium und Magnesiahydrat enthalten und gehen dadurch in das Doppelsalz über. Um die schlammigen Bestandtheile zu entfernen, lässt man die chlorkaliumhaltige Chlormagnesiumlösung, aus welcher sich das Kaliummagnesiumcarbonat gebildet hat, kurze Zeit klären und trennt dann die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Doppelsalze. Es ist dabei nothwendig, zu beobachten, wann sich das Doppelsalz genügend abgesetzt hat und wann die Abscheidung des Schlammes beginnt. Sobald die erste

Schlammabscheidung stattfindet, zieht man die trübe Flüssigkeit ab und entfernt somit die Hauptmenge des Schlammes mit der Chlormagnesiumlösung. Eine dünne Schlammschicht, die sich auf dem Doppelsalze abgeschieden hat, kann man durch Handarbeit abnehmen und man erhält dann das Kaliummagnesiumcarbonat von solcher Reinheit, dass die weitere Reinigung von der anhängenden Chlormagnesiumlösung durch Waschen mittels Wassers oder kohlensäurehaltigen Wassers leicht ausführbar ist. Statt des Wassers kann man zum Reinigen auch eine Salzlösung verwenden, wenn die Salzlösung auf Kaliumcarbonat keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. — Die Trennung des Kaliummagnesiumcarbonats von schlammigen Bestandtheilen, welche bei der Reinigung des Doppelsalzes mittels Wassers oder Salzlösungen eine unbedingte Nothwendigkeit ist, hat sich auch bei der Reinigung mittels einer Magnesiumcarbonatlösung nach dem im Pat. 55 182 beschriebenen Verfahren als zweckmässig erwiesen. Es zeigte sich, dass auch dieses Verfahren erheblich leichter und besser ausführbar ist, wenn man den Schlamm vom Doppelsalze trennt, da eine geringe Schlammschicht das Abnutschen der Waschflüssigkeit erheblich beschwert.

Gewinnung von gereinigtem Kalihydrat aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung desselben Salzbergwerk (D. R. P. Nr. 117 748). Auf Grund der bekannten Löslichkeitsverhältnisse lässt sich das Kalihydrat, welches z. B. bei der elektrolytischen Zersetzung von Chlorkalium gewonnen wird, von grösseren Mengen Chlorkalium leicht trennen. Dampft man eine durch Chlorkalium verunreinigte Kalihydratlösung ein, so scheidet sich das Chlorkalium unlöslich aus, und in der concentrirten 50proc. Kalihydratlösung bleiben nur 0,55 Proc. Chlorkalium gelöst. Diese Zahlen entsprechen den Löslichkeitsverhältnissen bei den Temperaturen von 15° bis 20°, und man gewinnt, wenn nicht etwa eine besondere Reinigung des Kalihydrats mittels Alkohols oder auf anderem Wege durchgeführt wird, ein Product, welches auf 100 Th. KOH 1,1 Th. KCl enthält. In diesem Grade der Reinheit ist das Kalihydrat für viele Zwecke verwendbar, aber häufig ist es auch vortheilhaft, ein reineres Fabrikat zur Verfügung zu haben, und daher war es von Wichtigkeit, ein vortheilhaftes Verfahren zu finden, um das Chlorkalium vom Kalihydrat bis zu einem hohen Reinheitsgrade des letzteren zu trennen. — Es wurde zunächst das bisher benutzte Verfahren weiter verfolgt und versucht, durch grössere Concentration der Kalihydratlösung bei einem Gehalte von etwa 60 Proc. KOH eine grössere Ausscheidung von Chlorkalium zu erzielen. Es ergab sich indess, dass bei dieser Concentration durch fractionirte Krystallisation bei den gewöhnlichen Temperaturgraden eine Trennung des Kalihydrats vom Chlorkalium nicht möglich war. Es wurde eine Krystallisation erhalten, welche 64 Proc. KOH und 0,64 Proc. KCl oder auf 100 Th. KOH 1 Th. KCl enthielt. Die Zahlen weichen nur wenig ab von der Zusammensetzung der 50proc. Lösung, und die beabsichtigte Trennung war daher unvollkommen und ungenügend. In dem gleichen

Sinne wurde die fractionirte Krystallisation in abgekühlten Lösungen bei etwa 0° ausgeführt, aber das erzielte Resultat blieb das gleiche, und ein Product von grösserer Reinheit, als oben angegeben, konnte nicht gewonnen werden. — Nach diesen misslungenen Versuchen wurde das Krystallisationsverfahren in der entgegengesetzten Richtung durchgearbeitet, indem man versuchte, das Kalihydrat bei höheren Temperaturen unlöslich auszuscheiden und das lösliche Chlorkalium vom Kalihydrat zu trennen. Obgleich die Löslichkeit des Kalihydrats in der Wärme erheblich zunimmt, so gelang es doch, auf diesem Wege das gewünschte Resultat zu erreichen. Das zur Anwendung kommende Verfahren wird in folgender Weise praktisch ausgeführt:

Eine etwa 50proc. Kalihydratlösung mit etwa 0,55 Proc. Chlorkalium wird so weit eingedampft, bis in der Wärme die Krystallisation von Kalihydrat beginnt. In einem Rührwerke lässt man unter stetigem Umrühren die Lauge bis auf 60° erkalten, wodurch eine starke Krystallisation von Kalihydrat herbeigeführt wird. Bei dieser Temperatur bringt man die Krystalle auf eine Nutsche oder in eine Centrifuge und trennt sie von der vorhandenen chlorkaliumhaltigen Mutterlauge. Die Temperatur kann bei dieser Trennung bis auf 35° sinken, ohne den Erfolg wesentlich zu beeinträchtigen, aber unter 35° findet eine derartige starke Chlorkaliumausscheidung statt, dass die beabsichtigte Trennung des Kalihydrats vom Chlorkalium nicht mehr möglich ist. Das so dargestellte krystallisirte Kalihydrat enthält, wenn es mit einer geringen Menge Wasser auf der Nutsche oder in der Centrifuge gedeckt wird, durchschnittlich 70 Proc. KOH und 0,073 Proc. KCl oder auf 100 Th. KOH 0,104 Th. KCl. Es ist also möglich, nach diesem für den Grossbetrieb geeigneten Verfahren ein fast chlorkaliumfreies Kalihydrat zu erhalten, während ein gleiches Resultat auf so einfache Weise bisher nicht erreicht werden konnte.

Das Auskrystallisiren complexer Salzlösungen bei constanter Temperatur unter besonderer Berücksichtigung der natürlichen Salzvorkommnisse besprach **van't Hoff** (Z. angew. 1901, 532):

1. Der Krystallisationsgang bei constanter Temperatur. Das specielle Problem der Salzlagerbildung lässt sich übersehen, nachdem ganz allgemein die Gesetze des Auskrystallisirens complexer Lösungen festgestellt sind. Wesentlich ist dabei, dass nicht einfach die Löslichkeit die Reihenfolge der Ausscheidung beherrscht und dass z. B. eine Lösung, welche die Sulfate von Calcium und Magnesium enthält, nicht immer anfangs den weniger löslichen Gyps beim Einengen zur Ausscheidung bringen wird; offenbar lässt sich ja die vorhandene Calciumsulfatmenge beliebig herabsetzen und also auch soweit, dass zuerst Magnesiumsulfat beim Einengen auskrystallisirt. Die Mengenverhältnisse üben demnach auf den Krystallisationsgang einen nicht weniger wesentlichen Einfluss aus als die Löslichkeit, wobei dann noch zu berücksichtigen ist, dass letztere durch die mitvorhandenen Lösungsgenossen bedeutend geändert werden kann. Einfach gestaltet sich dennoch die Sachlage, falls man von Fall zu Fall unter steigender Zahl der gelösten Körper an Hand einer graphischen Darstellung dieselbe verfolgt.

Unberücksichtigt kann dann der Fall eines einzigen gelösten Körpers bleiben; letzterer scheidet sich aus bei Eintreten der Sättigung, und bei constanter Zusammensetzung der Lösung trocknet dieselbe allmählich ein. Nur eine verschiedene Hydratform ist im ausgeschiedenen Körper möglich, was beim Ausschliessen von Uebersättigung eine reine Temperaturfrage ist, so dass Glaubersalz z. B. unterhalb 32° sich als Dekahydrat $Na_2SO_4 10H_2O$ ausscheidet, oberhalb dieser Temperatur als Anhydrid Na_2SO_4.

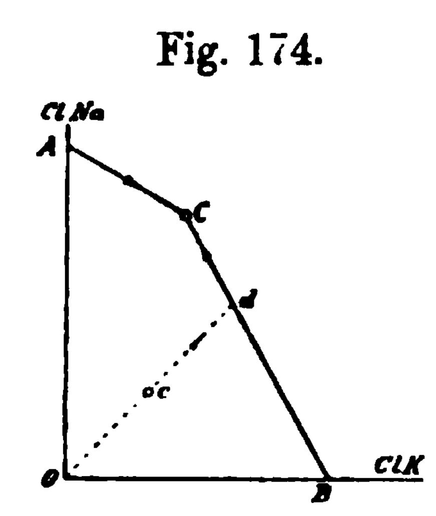
Nehmen wir nunmehr den Fall zweier gelöster Körper, die auf einander in keiner Weise einwirken, wie z. B. Natrium- und Kaliumchlorid. Bei genügendem Ueberschuss des ersteren wird sich dasselbe zunächst ausscheiden, bis auch das Chlorkalium nachfolgt, und von jetzt an behält die Lösung ihre constante Zusammensetzung bei und trocknet allmählich ein. Liegen die Verhältnisse umgekehrt und scheidet sich dementsprechend zuerst Chlorkalium aus, so wird schliesslich die Chlornatriumbildung bei derselben Zusammensetzung der Lösung anfangen, und der weitere Gang schliesst sich damit dem vorigen Fall an.

Der Ueberblick über verwickeltere Verhältnisse erleichtert sich, wenn die graphische Darstellung eingeführt wird an Hand der drei sich auf constante Temperatur (25°) beziehenden Daten. 1000 Mol. Wasser enthalten in Molecülen:

	NaCl	KCl
A. Bei Sättigung an NaCl allein . . .	111	0
B. „ „ „ KCl „ . . .	0	88
C. „ „ „ NaCl und KCl . .	89	39

Trägt man in Fig. 174 die Chlornatriummenge vertical, das Chlorkalium nach rechts ein, so entsprechen den obigen Daten die Punkte *A*, *B* und *C*. Verbinden wir dieselbe durch zwei Linien *AC* und *BC*, so stellt erstere Sättigung an Chlornatrium, bei zunehmendem Gehalt von Chlorkalium, letztere Sättigung an Chlorkalium bei zunehmendem Gehalt von Chlornatrium dar. Irgend eine Lösung beider Salze, deren Zusammensetzung dem Punkt *c* entspricht, ist also ungesättigt; beim Einengen bleibt das Mengenverhältniss dasselbe, steigt aber die Concentration an, was eine geradlinige Entfernung von *O* entlang *cd* bedeutet; dem Eintreffen auf *BC* in *d* entspricht Ausscheidung von Chlorkalium, und nunmehr erfolgt Bewegung entlang *BC* und zwar in der Richtung nach *C*, weil unter Ausscheidung von Chlorkalium die Zusammensetzung sich immer mehr von derjenigen der reinen Chlorkaliumlösung *B* entfernt. Die Pfeilrichtungen in der Figur (in *AC* auf *C* zugewendet) entsprechen also dem Krystallisationsgang. Daraus lässt sich nun aber schon das Gesetz entnehmen, das auch in den verwickeltsten Fällen den Krystallisationsgang beherrscht:

Fig. 174.



„Die Zusammensetzung der Lösung ändert sich derart, dass sie sich entfernt von derjenigen der Lösung, welche Sättigung am ausgeschiedenen, oder an den ausgeschiedenen Körpern allein entspricht.“

Die Bewegung in der Richtung *cd*, die beiderseitige Bewegung auf *C* zu, das Stillstehen in *C* sind in diesem Satz mit einbegriffen.

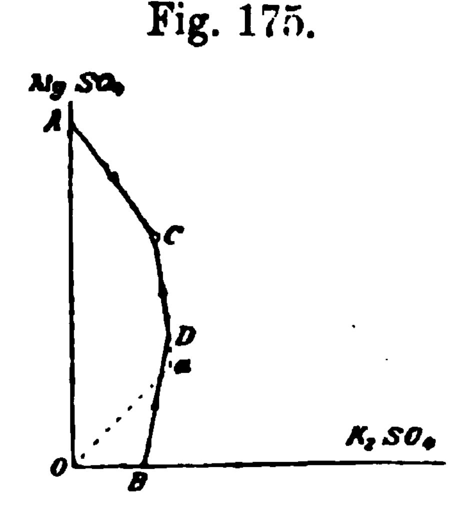
Haben zwei Salze, welche auf einander einwirken können, die Säure oder das Metall gemeinsam, so ist der doppelte Umtausch ausgeschlossen, aber die Möglichkeit der Doppelsalzbildung gegeben, wie z. B. bei Magnesium- und Kaliumsulfat, die sich zum Schönit $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$ vereinigen. Ausgehend von einer genügenden Menge von Magnesiumsulfat (neben Kaliumsulfat) in Lösung, wird dasselbe sich zuerst ausscheiden, dann aber nicht Kaliumsulfat, sondern Schönit nachfolgen; andererseits folgt auf Kaliumsulfat, bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat, nicht dieses, sondern ebenfalls Schönit, und so sind hier die vier nachstehenden Lösungen von constanter Zusammensetzung zu berücksichtigen, wobei

wie nachher immer die Temperatur von 25° gewählt ist. 1000 Mol. Wasser enthalten in Molecülen:

		$MgSO_4$	K_2SO_4
A.	Sättigung an $MgSO_4 . 7H_2O$ allein . .	58	0
B.	„ „ K_2SO_4 allein	0	12
C.	„ „ $MgSO_4 . 7H_2O$ und Schönit	38	14
D.	„ „ K_2SO_4 und Schönit . .	22	16

Die Fig. 175 entspricht jetzt der Sachlage und zum Ueberblicke des Krystallisationsganges sind nur die Pfeilrichtungen einzutragen, welche auf *AC* und *BD* bei Sättigung an bez. Magnesium- und Kaliumsulfat sich von *A* und *B* nach dem Früheren entfernen werden. Erörterung bedarf nur der Vorgang auf *CD* unter Ausscheidung von Schönit. Dazu ist der Grundsatz anzuwenden, dass die Lösung sich bei dieser Ausscheidung der Zusammensetzung nach von derjenigen entfernt, welche an Schönit allein gesättigt ist. Dieselbe liegt offenbar auf der den Winkel *AOB* halbirenden Linie *Oa*, und zwar wo dieselbe *CD* schneidet, in *a*. Unabhängig davon, dass diese Lösung übersättigt ist an Kaliumsulfat, lässt sich die Lage von *a* zur Feststellung der Pfeilrichtung nach *C* auf *CD* benutzen. Sämmtliche Lösungen trocknen also schliesslich bei *C* unter Ausscheidung von Magnesiumsulfat und Schönit ein (falls das sich Ausscheidende nach Bildung entfernt wird), und wir wollen deshalb *C* einen Krystallisationsendpunkt nennen. Zu betonen ist dabei, dass das Ergebniss der Krystallisation ein anderes sein kann, je nachdem man die Ausscheidungen entfernt oder nicht. Dasselbe ist der Fall bei Lösungen, die zunächst Kaliumsulfat zur Ausscheidung bringen, auf *BD* also: Nachdem bei *D* Schönit sich bildet, wird das Kaliumsulfat aufgezehrt und die Lösung ändert ihre Zusammensetzung erst, nachdem dieser Process sich vollzogen hat. Wird dagegen das Kaliumsulfat weggenommen, so entspricht der Zusammensetzungsänderung der Lösung und der Ausscheidung die Bewegung im Sinne der Pfeilrichtung in Fig. 175. Wir wollen im Nachherigen immer annehmen, dass die Salzausscheidungen entfernt werden, was wohl im Wesentlichen den Salzlagerbildungen entspricht, indem krustige Ueberschichtung die weitere Einwirkung von Lösung auf Ausgeschiedenes verhindert.

Fig. 175.



Im dritten Fall handelt es sich um Salze, wie Chlorkalium und Magnesiumsulfat, welche der doppelten Zersetzung unter Bildung von Chlormagnesium und Kaliumsulfat fähig sind. Der völlige Ueberblick erfordert jetzt auch die Berücksichtigung der beiden letzteren Salze. In erster Linie kommen dann die vier an einem der genannten Salze gesättigten Lösungen in Betracht; dann die vier zwischenliegenden Gruppen, der beiden Sulfate, der beiden Chloride, der beiden Kalium- und der beiden Magnesiumsalze; sie entsprechen dem vorigen Fall und enthalten Lösungen, die an zwei Salzen gesättigt sind. Dann aber kommen als neu die sämmtliche Körper enthaltenden Lösungen hinzu, die sich jedoch leicht überblicken lassen an Hand derjenigen, welche an je drei Salzen gesättigt sind. Nachstehend die bei 25° erhaltenen Daten, wobei die auf 1000 Mol. Wasser vorhandene Salzmenge willkürlich auf die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium umgerechnet und, mit Rücksicht auf die graphische Darstellung, ist Kaliumchlorid als Doppelmolecül K_2Cl_2 in Rechnung gezogen.

Graphisch handelt es sich jetzt um das Eintragen von drei Daten; zwar liegen vier Salze vor, jedoch ist die Zusammensetzung der betreffenden Lösung durch drei Bestimmungen gegeben, etwa von Chlor, Schwefelsäure und Kalium. In einem zur Darstellung geeigneten Modell haben wir die vier in einer Ecke zusammentretenden Kanten eines Octaëders zur Grundlage erwählt. Werden zwei einander gegenüberstehende für das Abmessen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat gewählt, eine dritte für das Magnesiumsulfat, so entspricht die vierte ohne

	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
1. Sättigung an einem Salze				
A. ClK	44	—	—	—
B. SO_4K_2	—	12	—	—
C. $MgSO_4 . 7H_2O$	—	—	58	—
D. $MgCl_2 . 6H_2O$	—	—	—	108
2. Sättigung an zwei Salzen				
E. ClK, K_2SO_4	42	1½	—	—
F. K_2SO_4, $(SO_4)_2K_2Mg6H_2O$	—	16	22	—
G. $(SO_4)_2K_2Mg . 6H_2O$, $SO_4Mg . 7H_2O$	—	14	38	—
H. $SO_4Mg . 7H_2O$, SO_4Mg6H_2O	—	—	15	73
J. $SO_4Mg . 6H_2O$, $MgCl_26H_2O$	—	—	14	104
K. $MgCl_2 . 6H_2O$, $MgKCl_36H_2O$	1	—	—	105
L. $MgKCl_3 . 6H_2O$, KCl	5½	—	—	72½
3. Sättigung an drei Salzen				
M. ClK, SO_4K_2, $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$	25	—	11	21
N. ClK, $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$, $SO_4Mg . 7H_2O$	9	—	16	55
P. ClK, $SO_4Mg . 7H_2O$, $SO_4Mg . 6H_2O$	8	—	15	62
Q. ClK, $SO_4Mg . 6H_2O$, $KCl_3Mg . 6H_2O$	4½	—	13½	70
R. $SO_4Mg . 6H_2O$, KCl_3Mg6H_2O, $MgCl_2 . 6H_2O$	2	—	12	99

Weiteres dem Kaliumchlorid, falls dasselbe in Doppelmolecülen genommen wird, entsprechend der Gleichung:

$$K_2Cl_2 = K_2SO_4 + MgCl_2 - MgSO_4.$$

Die Projection auf einer senkrecht zur Octaëderachse liegenden Ebene bietet die Fig. 176, worin die oben angegebenen Lösungen mit den angeführten Buchstaben angedeutet sind, so dass *A* z. B. Sättigung an Kaliumchlorid, *E* an diesem und Kaliumsulfat, *M* an beiden und Schönit bedeutet. Wir finden also hier die auf Magnesium- und Kaliumsulfat sich beziehende Fig. 175 in *COFB* wieder mit den schon dort angeführten Pfeilrichtungen. Sehr übersichtlich gestaltet sich die Sachlage in Fig. 176 dadurch, dass die Punkte, welche den Bestimmungen entsprechen, geeignet verbunden sind, und zwar am Rande der Figur wie früher in Fig. 175 und innerhalb des umrandeten Feldes so, dass immer die auf zwei gemeinschaftliche Salze sich beziehenden Punkte verbunden sind, so z. B. *M* mit *E*, indem beide Sättigung an Kaliumsulfat und Kaliumchlorid entsprechen. Das ganze Sättigungsgebiet wird dadurch in sieben Felder getheilt, welche sich auf Sättigung an je einem Salz beziehen, wie z. B. *EMFB* auf Kaliumsulfat. Die im Innern befindlichen Linien entsprechen Sättigung an den zwei begrenzenden Salzen, die sich aus der Figur herauslesen lassen, die Punkte an drei, die man ebenfalls sofort erblickt.

Der Krystallisationsgang ist nunmehr aber auch auf Grundlage des früheren Princips gegeben, am Rand ohne Weiteres, im inneren Gebiet an Hand der folgenden Ueberlegung: Die Zusammensetzung irgend einer ungesättigten Lösung, die eingeengt werden soll, lässt sich durch irgend einen Punkt im Modell darstellen und die Einengung durch eine Linie, die sich vom Achsenursprung entfernt, bis irgend ein der Sättigung entsprechendes Feld, z. B. Kaliumsulfat, getroffen wird; dieses scheidet sich dann aus und nunmehr entspricht die Zusammensetzungsänderung der Lösung der Bewegung einer Linie entlang, die sich von *B* entfernt; das Anstossen irgend in *EM* z. B. bedeutet dann anfangende Chlorkaliumausscheidung, und indem sich dadurch die Zusammensetzung gleichfalls von *A* entfernt, geht die Bewegung nunmehr *EM*, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumsulfat

und -chlorid, entlang und in *M* erfolgt Schönitausscheidung, wonach der Weg weiter *MN* entlang verfolgt wird. Die Grenzlinie *EMN* ist demnach als Krystallisationsbahn zu bezeichnen, einmal dort angelangt, verfolgen sämmtliche Lösungen denselben Weg; dort spielen sich also die Hauptkrystallisationserscheinungen ab. Andere Grenzlinien, z. B. *FM*, verhalten sich nicht so; die Bewegung, welche der Zusammensetzungsänderung entspricht, geht über diese Linie hinweg, was schon aus der früheren Betrachtung des Vorgangs in *F* sich zeigte. Diese Linien sind deshalb in der Fig. 176 punktirt angegeben, und nun ergibt sich im einfachen Zusammenhang mit dem Früheren, dass von jedem Endpunkt, also *O* zwischen *BC*, *E* zwischen *AB*, *K* zwischen *AD* und *J* zwischen *CD*, eine Krystallisationsbahn ausgeht: dieselben fallen im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt *R* zusammen, wo sämmtliche Lösungen unter Bildung von Magnesiumsulfathexahydrat, Carnallit und Chlormagnesium schliesslich eintrocknen.

Ein weiterer Schritt, um den Verhältnissen der Salzablagerungen näher zu treten, ist die nunmehrige Mitberücksichtigung des Chlornatriums. Allgemein genommen würde hiermit ein vierter Factor eintreten und die Darstellung in Modell durch Abwesenheit einer vierten Dimension ausgeschlossen sein. Beschränkt man sich jedoch auf Sättigung an Chlornatrium, was den in der Natur obwaltenden Verhältnissen durchwegs entspricht, so ist diese Schwierigkeit zu heben und der Einblick sogar einfacher als im vorliegenden Fall. Schematisch lassen sich dieselben in folgender Weise überblicken:

Die drei Lösungen, welche bei Sättigung an Chlornatrium nur an je einem Salz gesättigt sind, enthalten Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Die drei dazwischen liegenden Gruppen von Lösungen enthalten je drei Salze und in jeder Gruppe befindet sich ein Krystallisationsendpunkt, von wo nunmehr drei

Fig. 176. Fig. 177.

Krystallisationsbahnen ausgehen, welche sich im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt treffen. Die frühere Vierzahl hat sich jetzt also zur Dreizahl vereinfacht. Es fügt sich hinzu, dass von den drei Krystallisationsbahnen die zwei oberen sehr klein sind, so dass Alles wesentlich auf eine einzige Krystallisationsbahn ankommt.

Die Fig. 177 enthält die Bestimmungen, soweit sie bis jetzt vorliegen. Dieselbe ist wiederum die Projection eines Modells, welchem die Kanten des Octaëders zu Grunde gelegt sind, wobei jedoch das Natrium in der Lösung, so weit es sich als Chlornatrium betrachten liess, fortgelassen wurde. Das Modell bietet dann vollkommen die Vortheile des früheren und das in einigen Lösungen nicht durch Chlor deckbare Natrium lässt sich auf Sulfat berechnen und eintragen auf Grund der Beziehung:

$$Na_2SO_4 = Na_2Cl_2 + MgSO_4 - MgCl_2.$$

Unter Fortlassung des Natriumchlorids liegt dann das Natriumsulfat in einer zur Octaëderachse senkrechten Linie, welche in der Figur *O* mit *C* verbinden würde.

Die Felder entsprechen wiederum Sättigung an den jetzt etwas zahlreicher auftretenden Körpern: Magnesiumchlorid, Chlorkalium, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat mit 7, 6, 5 und 4 Wassermolecülen, Schönit und dessen wasserärmeren Formen, Leonit $(SO_4)_2MgK_24H_2O$, Astrakanit $(SO_4)_2MgNa_24H_2O$, Glaserit $(SO_4)_2K_3Na$, Kainit $SO_4MgKCl3H_2O$ und Carnallit.

Die drei Lösungen, die neben Chlornatrium je nur ein Salz enthalten, bez. Magnesiumchlorid, Chlorkalium und Natriumsulfat, entsprechen den Punkten *A*, *B* und *C*. Die grosse Krystallisationsbahn schliesslich geht vom Endpunkt *F*, zwischen *B* und *C*, aus und schliesst bei *W* im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt ab, wird aber vom Kainitfeld unterbrochen.

Die der Fig. 177 zu Grunde liegenden Daten sind folgende:

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
A. $MgCl_2 . 6H_2O$	2½	—	103	—	—
B. KCl	44½	19½	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	12½
D. $MgCl_2 . 6H_2O$, Carnallit	1	½	103½	—	—
E. KCl, Carnallit	2	5½	70½	—	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	4½
G. Na_2SO_4, Glaserit	44½	10½	—	—	14½
H. Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	16½	3
J. $MgSO_4$, $7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—
K. $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$	4	—	67½	12	—
N. $MgCl_2 . 6H_2O$, Magnesiumsulfat	1	—	102	5	—
P. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21½	14	—
Q. KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	14½	—
R. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
S. Glaserit, Astrakanit, Schönit	27½	10½	16½	18½	—
T. Astrakanit, Schönit, Leonit	22	10½	23	19	—
U. $MgSO_4 . 7H_2O$, Astrakanit, Leonit	10½	7½	42	19	—
V_1. Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$, Leonit	9	7½	45	19½	—
V_2. „ ClK, Leonit	9½	9½	47	14½	—
V_3. „ ClK, Carnallit	2½	6	68	5	—
V_4. „ Carnallit, Magn. sulfat	½	1	85½	8	—
V_5. „ $MgSO_4$ 7, $MgSO_4 . 6H_2O$	3½	4	65½	13	—
W. Carnallit, $MgCl_2$, $6H_2O$, Magn. sulfat	0	½	100	5	—

Es erübrigt nur noch, die Kalksalze mit zu berücksichtigen, die in verschiedenen Formen auftreten, wovon bei 25° die folgenden vorhanden sind:

1. Gyps $CaSO_4 . 2H_2O$,
2. Anhydrit $CaSO_4$.
3. Glauberit $CaNa_2(SO_4)_2$,
4. Syngenit $CaK_2(SO_4)_2H_2O$,
5. Tachhydrit $Mg_2CaCl_6 . 12H_2O$.

Der geringen Löslichkeit von Kalksalzen in den obigen meistens sulfathaltigen Lösungen entsprechend hat das Mitvorhandensein derselben auf die beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse keinen wesentlichen Einfluss, und die Frage ist nur, in welcher Form das Calcium aus den betreffenden Lösungen zur Ausscheidung gelangt. Die Zeit für eine ausführliche Erörterung des hier verfolgten Verfahrens fehlt; die mikroskopische Beobachtung zeigt alsbald, welches der erwähnten Kalksalze in Berührung mit einer gegebenen Lösung sich stabil zeigt, und welche sich verwandeln; die genaue Feststellung der Grenze wird dann durch eine verhältnissmässig geringe Zahl von Löslichkeitsbestimmungen ermöglicht. Die so erhaltenen Resultate sind in Fig. 177 eingetragen.

Wesentlich ist dann, dass das Gebiet des Glauberits, des Doppelsalzes mit Natriumsulfat sich in der Umgebung des Feldes für Natriumsulfat und dessen Doppelsalz mit Magnesiumsulfat, dem Astrakanit, entwickelt, am Rande der Figur von α nach β. Der Syngenit, Doppelsalz mit Kaliumsulfat, breitet sich wesentlich über das Feld von Kaliumchlorid und den Doppelsalzen von Kaliumsulfat, Glaserit, Schönit, Leonit und Kainit aus, am Rande der Figur von β nach γ. In verhältnissmässig natrium- und kaliumarmen Lösungen bildet sich Gyps in freiem Zustand, jedoch unter Einfluss des sich anhäufenden Magnesiumchlorids am oberen Theil der Figur entwässert als Anhydrit. Die ganze Umgrenzung der Kalksalzgebiete ist in Fig. 177 nicht angegeben, weil dieselbe noch nicht genügend festgestellt ist; nur enthält die Figur noch den Punkt D, welcher der Zusammensetzung einer Lösung entspricht, die an Chlornatrium, Gyps, Glauberit und Syngenit gesättigt ist.

Die sich auf die Kalksalze beziehenden in Fig. 177 aufgenommenen Daten sind folgende:

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
α. $MgSO_4 . 7H_2O$, Gyps, Glauberit	$14^1/_2$	—	37	20	
β. Na_2SO_4, Glauberit, Syngenit	47	$5^1/_2$	—	—	14
γ. KCl, Syngenit, Gyps	46	$19^1/_2$	—	—	—
δ. Gyps, Glauberit, Syngenit	50	6	—	—	4

2. Anwendungen. Eine Lösung von molecularen Mengen K_2SO_4 (174,3 g) und $MgCl_2 . 6H_2O$ (203,4 g) wurde bei 25° langsam eingeengt. Die Fig. 176 zeigt ohne Weiteres, dass dann oberhalb des Achsenursprungs das Sättigungsfeld erreicht wird und also zunächst Kaliumsulfat auftritt, was sich bestätigt; dann erfolgt über das Kaliumsulfatfeld eine Bewegung, die sich von B entfernt, also BD entlang, und alsbald ist die Grenze FM des Schönitfeldes erreicht, was sich auch durch Schönitausscheidung zeigte. Wird nun das Kaliumsulfat nicht weggenommen, so wird dasselbe unter Schönitbildung theilweise aufgezehrt, und man gelangt nach M. Die Ausscheidung betrug dort, also beim ersten sichtbaren Auftreten von Chlorkalium:

25 g K_2SO_4 und 120 g Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$.

Unter Benutzung der bekannten Zusammensetzung der Lösung in M haben wir nunmehr zur Berechnung folgende Gleichung:

$$K_2SO_4 + MgCl_2 + aH_2O =$$
$$xK_2SO_4 + yK_2Mg(SO_4)_2 6H_2O + \omega(1000H_2O 25Cl_2K_2 11SO_4Mg 21Cl_2Mg)$$

also:

$$\text{für } Cl_2 \quad 1 = 46\omega \qquad \text{oder } \omega = \frac{1}{46}$$
$$\text{„ } Mg \quad 1 = y + 32\omega \qquad \text{also } y = \frac{7}{23}$$
$$\text{„ } K_2 \quad 1 = x + y + 25\omega \quad \text{also } x = \frac{7}{46}$$

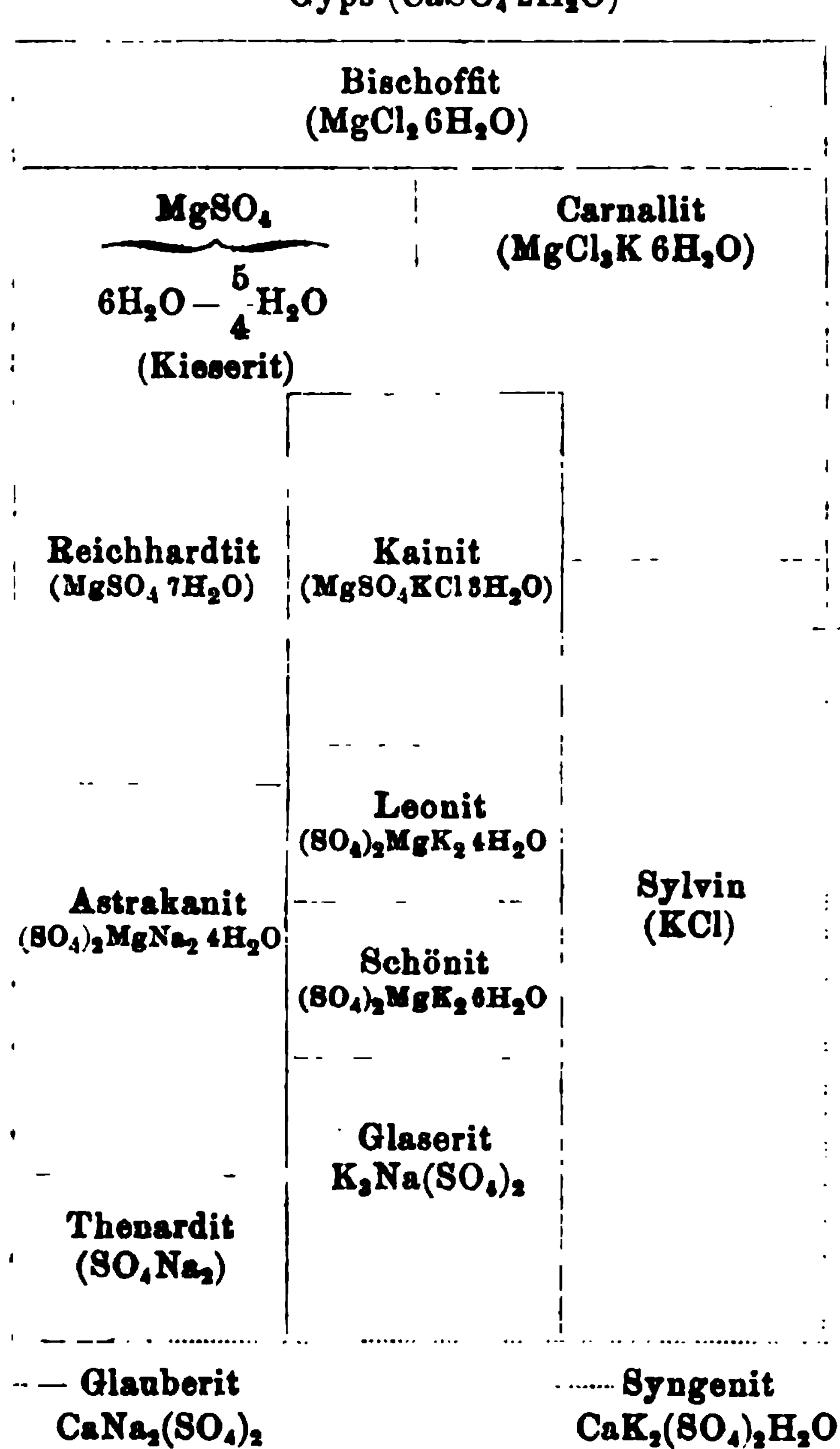
demnach

berechnet K_2SO_4 $174{,}3x = 26{,}5$ (25 gef.)
„ Schönit $402{,}8y = 122{,}6$ (120 gef.)

Die weitere Durchführung des Versuchs ergab entsprechend befriedigenden Anschluss an die Thatsachen.

Diese Uebereinstimmung des aus den Löslichkeitsdaten berechneten Krystallisationsganges mit den thatsächlich sich bildenden Ausscheidungen, sowohl nach der qualitativen wie nach der quantitativen Seite, berechtigt zur Anwendung desselben Princips in complicirteren, den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Fällen. Die directe Bestimmung der sich ausscheidenden Menge ist dann durch deren complexe Natur erschwert, ja öfters unmöglich durch die Verzögerungserscheinungen, wodurch z. B. Leonit, Kainit und die niederen Hydrate des Magnesiumsulfats bei gewöhnlicher sogar ziemlich langsamer Krystallisation nicht einmal zur Ausscheidung kommen. Das oben entwickelte rechnerische Verfahren ist dadurch jedoch nicht im Geringsten eingeschränkt und dann allein anwendbar.

Fig. 178.



Eine zweite Anwendung, worauf er gerade anfangs hinwies, und deren Erörterung Hauptziel dieses kleinen Vortrages ist, bezieht sich auf das Nebeneinandervorkommen der Mineralien, falls deren Bildung bei 25° erfolgt. In Fig. 177 lässt sich dasselbe übersehen, aber viel leichter in der Fig. 178, welche unter Beibehalt der gegenseitigen Berührung der verschiedenen Salzfelder, die Form der letzten willkürlich vereinfacht und rechtwinkelig wiedergibt. Nicht weniger als 41 diesbezügliche Thatsachen sind dann in diesem Schema enthalten, und zwar:

1. Das Auftreten von Chlornatrium und den 14 in der Figur enthaltenen Mineralien neben einander.

2. Jede Grenzlinie zwischen zwei Salzfeldern weist auf die Möglichkeit des Vorkommens neben einander hin, so z. B. Carnallit mit Sylvin, nicht mit Glaserit. Die Figur enthält 17 derartige Combinationen.

3. Ueber die Kalksalze, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, enthält die Figur überdies 10 Andeutungen, so z. B. dass Syngenit neben Sylvin, Glauberit neben Astrakanit u. s. w. auftreten kann.

Hinzugefügt sei schliesslich, dass Kieserit wahrscheinlich ebenfalls bei 25° auftritt, dass jedoch dieses Auftreten sowie das Existenzgebiet durch die hier in hohem Grade sich geltend machenden Verzögerungserscheinungen noch nicht festgestellt sind. Thatsächlich wurden bei *L* und *M* in der Fig. 176 zwei niedere Magnesiumsulfathydrate mit bez. fünf und vier Molecülen Wasser gebildet und ging die Wasserentziehung bei 25° noch weiter.

Statistik. Den Vierteljahrsheften zur Statistik des deutschen Reichs seien folgende Angaben entnommen für das Jahr 1900:

Den Bergwerken, die rohe Kalisalze fördern, sind einige neue Werke hinzugetreten. Der Kainit ist in grösseren Mengen gefördert worden als im J. 1899, besonders ist aber die Förderung der übrigen Rohsalze gegen dieses Jahr gesteigert worden. Hierunter ist das wichtigste der Carnallit, der in unverarbeitetem Zustande zu Düngezwecken nur wenig verwendet wird, sondern hauptsächlich zur Herstellung von Chlorkalium dient. Der Absatz von Kainit unmittelbar zu Düngezwecken hat gegen das Vorjahr wieder etwas zugenommen, ganz beträchtlich hat sich jedoch der Absatz von sog. Kalidüngesalz, das ohne Rücksicht auf die Nebenbestandtheile lediglich nach dem Gehalt an reinem Kali (mindestens 20, 30 oder 40 Proc.) verkauft wird und Rohsalz, Mischsalz oder Fabrikat sein kann, gesteigert. Nach den Angaben des Verkaufssyndikats der Kaliwerke sind an solchem Düngesalz 1899 67000 t, 1900 aber 125000 t abgesetzt worden, davon fast die Hälfte in Deutschland, der Rest hauptsächlich nach Nordamerika und Skandinavien. Im Ganzen sind an Abraumsalzen (zu denen die Handelsstatistik auch die erwähnten Düngesalze rechnet) nach dem Auslande ausgeführt worden 468000 t (1899 368000 t), davon nach den Vereinigten Staaten von Amerika 261000 t (1899 183000 t), Schweden 56000 t (1899 51000 t), den Niederlanden 48000 t (1899 42000 t) und Grossbritannien 28000 t (1899 29000 t).

Von den aus den Rohsalzen (aus wässeriger Lösung) dargestellten Kalisalzen hat die grösste Bedeutung das Chlorkalium, das im Inlande fast ausschliesslich zur Herstellung von Potasche, Salpeter, chrom- und chlorsaurem Kali u. dgl., also überhaupt in der chemischen Industrie weiter verarbeitet, im Auslande dagegen überwiegend zu Düngezwecken verwendet wird. In der nachstehend als erzeugt nachgewiesenen Menge ist jedoch auch ein Theil der vorerwähnten Düngesalze enthalten. Erzeugung und Absatz von Chlorkalium haben sich gegen das Vorjahr beträchtlich gehoben, im Inlande hauptsächlich wegen starken Bedarfs für die Herstellung von Potasche und Aetzkali, während die Verarbeitung zu Salpeter wieder etwas nachgelassen hat. Nach dem Auslande wurden ausgeführt 114000 t (1899 101000 t), davon 65000 t (1899 51000 t) nach den Vereinigten Staaten von Amerika, 13000 t (1899 15000 t) nach Frankreich und 13000 t (1899 12000 t) nach Grossbritannien. Auch schwefelsaures Kali, das gleichfalls zum Theil (zu Alaun, Potasche u. dgl.) weiter verarbeitet und zum Theil zu landwirthschaftlichen Zwecken verwendet wird, wurde in grösseren Mengen als im Vorjahre hergestellt; das Meiste davon ging nach dem Auslande, namentlich den Vereinigten Staaten und Frankreich. Schwefelsaure Kalimagnesia geht ebenfalls vorwiegend in das Ausland, und da der Absatz nach den Vereinigten Staaten von Amerika wieder bedeutend gestiegen ist, hat die Erzeugung gegen 1899 erheblich zugenommen. Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia (in der Handelsstatistik unter einer gemeinsamen Nummer nachgewiesen) wurden zusammen ausgeführt 38000 t (1899 33000 t), davon 22000 t (1899 17000 t) nach den Vereinigten Staaten von Amerika, 5800 t (1899 3600 t) nach Frankreich und 3300 t (1899 3900 t) nach den Niederlanden.

Schwefelsaure Magnesia (Kieserit, Bittersalz) wird auch nach dem Ausland, besonders Grossbritannien, Ostindien und Frankreich ausgeführt, jedoch hauptsächlich im Inlande abgesetzt; wegen vermehrter Nachfrage sind erheblich grössere Mengen als 1899 hergestellt worden. An Glaubersalz wurden 37 000 t (1899 38 000 t) in das Ausland, besonders Belgien, ausgeführt, und die Ausfuhr von schwefelsaurer Thonerde einschliesslich Alaun betrug 29 000 t (1899 25 000 t). Der Absatz dieser Erzeugnisse hat sich ebenfalls erheblich vermehrt, während die Preise des starken Wettbewerbs halber verhältnissmässig gering blieben.

Die Erzeugung von Schwefelsäure hat weiter zugenommen und fand guten Absatz, weil ihre Verwendung zu elektrotechnischen Zwecken stieg, und auch die Ammoniakfabriken starken Bedarf hatten. Da die inländische Erzeugung der Nachfrage nicht immer nachkommen konnte, wurde für den deutschen Verbrauch an Schwefelsäure mehr als sonst das Ausland herangezogen (Einfuhr 1899 12 500 t, 1900 dagegen 20 600 t), während die Ausfuhr sich wenig änderte (1899 37 300 t, 1900 37 700 t). Die Preise konnten besonders für die hochgradige Säure etwas in die Höhe gesetzt werden, während für die schwachen Säuren höhere Verkaufspreise kaum erzielt werden konnten. (Vgl. S. 439.)

Die Förderung an Salzen betrug

	1900	1899	Werth in 1000 Mk.	
	t	t	1900	1899
Steinsalz . . .	926 563	861 123	4 242	3 828
Kainit	1 227 873	1 108 159	17 309	15 353
Andere Kalisalze	1 822 758	1 384 972	21 802	16 808

Die Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung (t):

Arten der Salze	1891	1895	1896	1897	1898	1899	1900
Kochsalz (Chlornatrium) . .	508 386	525 396	547 486	543 272	565 683	571 058	587 464
Chlorkalium	129 512	154 427	174 515	168 001	191 347	207 506	271 512
Chlormagnesium	15 619	17 089	17 525	18 014	19 819	21 370	19 397
Glaubersalz	79 983	71 410	71 958	68 822	69 111	79 062	90 468
Schwefelsaures Kali . . .	37 674	19 452	19 682	13 774	18 853	26 103	30 853
Schwefelsaure Kalimagnesia .	10 508	9 877	4 628	7 812	13 982	9 765	15 368
Schwefelsaure Magnesia . .	23 126	26 028	27 161	35 072	30 295	39 540	48 591
Schwefelsaure Thonerde . .	28 710	30 836	34 370	37 053	35 366	37 693	44 372
Alaun	5 619	3 357	3 430	2 995	4 069	3 358	4 355

Arten der Salze	Werth in 1000 Mk.						
	1891	1895	1896	1897	1898	1899	1900
Kochsalz (Chlornatrium) . .	13 422	14 253	14 650	12 137	12 465	12 087	14 268
Chlorkalium	17 129	19 685	22 874	23 058	25 541	27 205	35 175
Chlormagnesium	158	211	230	257	291	325	305
Glaubersalz	2 057	1 628	1 796	1 737	1 810	2 016	2 655
Schwefelsaures Kali . . .	6 058	3 220	3 254	2 263	3 054	4 110	4 997
Schwefelsaure Kalimagnesia .	797	776	344	596	1 038	780	1 122
Schwefelsaure Magnesia . .	285	429	431	622	491	594	612
Schwefelsaure Thonerde . .	2 167	2 156	2 380	2 455	2 260	2 273	2 700
Alaun	550	349	353	295	264	294	375
Salzgewinnung aus wässeriger Lösung	42 623	42 707	46 312	43 420	47 314	49 684	62 209

Chlornatrium und Salinenwesen.

Gradirwerk von H. Schafstädt (D. R. P. Nr. 122765). Während im Hauptpatent (116831) die Arme des Gradirwerkes so angeordnet sind, dass durch sie selbst die Drehung ohne Rücksicht auf die günstigste Strömung der Luft bewirkt werden kann, dienen hier die Arme oder Schaufeln nicht mehr dem Antrieb, sondern lediglich der geeigneten Vertheilung des Wassers und einer geeigneten Führung der Luft durch das abtropfende Wasser. Zu diesem Zweck wird der Antrieb des Gradirwerkes durch ein besonderes Schaufelrad bewirkt, wobei die Tropfarme des Gradirwerkes derart in Schraubenlinien angeordnet sind, dass bei entsprechender Drehrichtung eine Gegenströmung der Luft gegen das Wasser durch Schraubenwirkung hervorgebracht wird.

Reinigung von Soole. Nach Angabe von Glenck, Kornann & Cp. (D. R. P. Nr. 118451) besteht das Verfahren zur Vermeidung von Krustenbildung bei der Gewinnung von Kochsalz durch Eindampfen von Soole im Vacuum darin, dass man die Hauptmenge des die Krustenbildung bedingenden Gypses durch Zusatz eines Ueberschusses einer löslichen Kalkverbindung ausscheidet und den letzten Rest der Sulfate durch Zusatz von Baryumverbindungen entfernt. Die nach Abscheidung des Kochsalzes verbleibende Mutterlauge, welche den zugesetzten Ueberschuss leicht löslicher Calciumverbindungen enthält, lässt man zum gleichen Zweck in die Fabrikation zurückkehren.

Fig. 179.

Offenes Vacuum zur Gewinnung von Kochsalz nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 118498). Das Vacuum nach Pat. 116564 hat eine Abänderung dahin erfahren, dass das zwecks Constanterhaltung des Soolespiegels in dem Körper *a* (Fig. 179) dienende Ausgleichsrohr *b* nicht mehr in den Soolebehälter *c*, sondern in ein besonderes mit nicht Krusten bildender Flüssigkeit gefülltes Gefäss *d* hineinragt. Ferner ist in dieses Rohr eine das Ueberreissen von Flüssigkeitstheilchen hindernde Vorrichtung *e* eingeschaltet.

Die Polyhalite der alpinen Salzberge beschreibt A. Aigner (Oesterr. Bergh. 1901, 686).

Salinen Griechenlands. Zur Darstellung des Salzes sind zwei Methoden in Gebrauch. Bei der einen wird continuirlich Salz erzeugt (wie in Frankreich), indem man unaufhörlich das von der Sonne verdunstete Wasser durch concentrirtes Seewasser ersetzt (z. B. in Anabyssos, Lefkas); bei der anderen Methode wird die Krystallisation allwöchentlich unterbrochen und das erzeugte Salz sofort gesammelt. 1 qm Salzgartenoberfläche erzeugt jährlich 6,5 k Salz.

Das reinste Salz wird in Milos aus einer Salzwasserquelle erzeugt. Für industrielle, metallurgische und chemische Zwecke verkauft die Regierung 1 t Salz

mit 15,60 Drachmen. Nach den Analysen von A. Dambergi ist die Zusammensetzung der griechischen Salze die folgende:

Salinen	Cl	Na	CaO	MgO	SO_3	Fe	Br	Wasser
Anabyssos . . .	51,326	33,891	0,810	0,838	3,922	0,022	0,007	8,471
Levkas (Alexandre)	57,484	36,357	0,386	0,023	0,794	0,015	0,003	2,714
Levkas (Stadt) . .	58,837	38,009	0,360	0,141	0,548	0,013	0,002	1,671
Mesolongion . .	55,320	36,713	0,357	0,434	1,148	0,025	0,003	5,996
Volos	55,996	36,127	0,398	0,503	1,301	0,018	0,006	5,096
Gantsus (Lamia) .	54,644	35,406	0,642	0,071	1,717	0,026	Spur	6,896
Dombrena . . .	56,442	36,445	0,395	0,396	1,135	0,014	0,005	5,060
Thermissia . . .	56,630	36,852	0,297	0,027	0,754	0,018	0,902	4,548
Naxos	58,661	37,967	0,511	0,059	0,740	0,024	0,005	1,079
Milos	58,931	37,924	0,536	0,002	0,309	0,018	0,006	1,634

Die Hauptsalzquellen in Russland bilden die Seen. Im Zeitraum von 1889 bis 1898 vertheilte sich die Salzausbeute Russlands in folgender Weise:

Jahr	Steinsalz t	Seesalz t	Soolsalz t
1889	240 786	780 998	372 481
1890	216 380	778 705	394 758
1891	224 242	719 410	407 698
1892	288 616	762 161	407 698
1893	293 366	694 848	363 308
1894	312 203	652 743	389 353
1895	316 134	851 105	372 809
1896	340 213	651 924	354 136
1897	375 430	795 249	391 154
1898	420 257	681 791	403 553

Salzgewinnung im deutschen Zollgebiet seit 1. April 1891 (t):

Directiv-Bezirke	1891	1896	1897	1898	1899	1900
			Steinsalz aller Art.			
Posen	22 160	33 040	30 543	28 340	29 866	31 064
Prov. Sachsen . . .	183 669	181 091	190 926	187 028	194 994	216 208
Hannover	—	—	122	542	4 068	7 136
Rheinland	—	—	—	2	1	13
Hohenzollern . . .	850	435	378	125	152	659
Preussen . .	206 679	214 566	221 969	216 037	229 076	255 080
Bayern	924	898	920	956	1 286	1 424
Württemberg . . .	174 573	207 397	218 149	219 850	223 603	225 792
Mecklenburg . . .	—	—	351	—	468	17 408
Thüringen	19 470	19 956	20 934	19 315	19 679	23 289
Braunschweig . . .	1 756	7 940	5 534	10 177	31 182	34 142
Anhalt	79 989	93 640	94 975	108 379	113 402	102 660
Deutsches Zollgebiet	483 391	544 397	562 832	574 714	618 696	659 795

Directiv-Bezirke	1891	1896	1897	1898	1899	1900
			Siedesalz.			
Brandenburg . . .	—	—	238	699	837	1 028
Pommern	142	141	114	57	125	177
Posen	16 402	18 047	18 273	19 150	20 364	21 980
Prov. Sachsen . . .	108 683	110 550	107 684	108 625	107 167	109 013
Hannover	95 638	108 059	107 013	112 716	116 820	114 355
Westfalen	31 650	30 595	28 724	33 384	29 830	30 737
Hessen-Nassau . . .	3 488	2 917	2 747	2 451	2 763	2 559
Rheinland	5 501	5 203	5 372	5 625	7 366	7 031
Hohenzollern . . .	1 693	2 011	1 592	1 668	1 833	1 772
Preussen . .	263 197	277 523	271 757	284 375	287 105	288 652
Bayern	41 112	41 021	40 629	40 599	41 680	42 955
Württemberg . . .	46 117	46 116	51 856	51 282	53 206	54 510
Baden	30 168	28 793	31 945	32 706	31 933	32 187
Hessen	15 457	16 028	16 359	16 941	17 208	17 635
Mecklenburg . . .	1 261	1 203	1 228	1 159	1 424	1 223
Thüringen	37 178	36 080	37 228	36 151	36 158	36 633
Braunschweig . . .	5 014	6 924	7 181	7 180	6 520	8 309
Anhalt	13 444	16 952	18 942	22 510	22 785	27 124
Elsass Lothringen . .	58 801	65 302	68 462	70 375	73 947	81 845
Deutsches Zollgebiet	511 749	535 942	545 587	563 278	571 961	591 023

Abgabenfreie Verwendung von Salz (inländischem und ausländischem) seit 1. April 1891 (t):

	1891	1896	1897	1898	1899	1900
Zur Viehfütterung . .	118 779	113 851	114 236	113 076	119 163	109 949
Zur Düngung . . .	3 280	3 195	3 652	3 399	3 492	3 441
In Soda- und Glaubersalzfabriken . . .	179 149	233 736	222 045	234 773	241 423	254 433
In chemischen u. Farbefabriken	36 258	63 961	83 622	94 903	105 736	102 553
Zur Seifen- und Kerzenfabrikation . . .	7 865	9 794	9 427	9 405	10 024	10 532
In der Lederindustrie .	17 679	23 991	28 831	33 451	35 169	37 827
In der Metallwaarenindustrie	17 684	26 974	32 767	32 376	23 592	21 899
In der Glas- und Thonwaarenindustrie . .	1 721	2 411	2 324	2 146	2 336	2 443
Sonstige Verwendung in der Technik u. dgl.	7 091	16 061	12 839	14 677	20 263	22 440
Zusammen .	389 506	493 974	509 743	538 206	561 198	565 517

Die Netto-Einnahmen an Salzsteuer betrugen im Rechnungsjahre 1900 im deutschen Zollgebiete 51 851 853 Mark.

In den Rechnungsjahren (1. April bis 31. März)	Verbrauch an Speisesalz			
	einheimischem t	fremdem t	zusammen t	auf den Kopf der Bevölkerung k
1891	364 094	22 268	386 362	7,7
1892	362 672	20 772	383 444	7,6
1893	370 105	20 362	390 467	7,6
1894	378 980	19 799	398 779	7,7
1895	388 775	20 835	409 610	7,8
1896	395 766	19 152	414 918	7,8
1897	401 003	18 996	419 999	7,8
1898	403 831	18 707	422 538	7,7
1899	417 382	19 019	436 401	7,9
1900	414 957	19 303	434 260	7,7

Ausfuhr von Salz nach dem Zollauslande (in hk) nach

	Siedesalz	Steinsalz	Zusammen 1900	Dagegen 1899
			1. April bis 31. März	
Deutschen Zollausschlüssen	58 486	6 453	64 939	50 220
Belgien	60 829	311 728	372 557	309 695
Dänemark	77 843	72 602	150 445	154 030
Grossbritannien	54 485	1 540	56 025	61 152
den Niederlanden	9 776	341 921	351 697	399 887
Norwegen	59 344	4 970	64 314	53 999
Oesterreich-Ungarn	2	278 617	278 619	260 301
Russland	36 804	83 646	120 450	109 294
Schweden	152 729	75 221	227 950	209 039
der Schweiz	104	14 302	14 406	9 808
Afrika	36 712	12 295	49 007	59 840
Britisch Indien	3 262	419 765	423 027	642 258
Japan	52	—	52	28 455
Britisch Westindien	1 225	1 436	2 661	1 717
Südamerika ohne Brasilien	4 611	2 938	7 549	5 259
Brasilien	3 374	16 827	20 201	10 424
Centralamerika	7 932	—	7 932	5 585
den Vereinigten Staaten v. Amerika	907	4 563	5 470	4 467
Australien	756	49 014	49 770	53 161
Proviant für deutsche Schiffe	3 673	22	3 695	2 155
Im Uebrigen	496	611	1 107	2 471
Im Ganzen	573 402	1 698 471	2 271 873	2 433 217

Nach Verwendungszwecken	Art und Menge des im Rechnungsjahre 1900 abgabenfrei verabfolgten Salzes			
	Siedesalz	Steinsalz	Abfallsalze	Zusammen [1])
I. Zu gewerblichen Zwecken.	hk	hk	hk	hk
1 An Salzhändler	7 661	3 189	914	12 751
2 An Soda- und Glaubersalzfabriken	138 505	2 378 009	27 713	2 544 327 Soole 13 015 570 hl
3 An chemische und Farbenfabriken	156 981	865 312	3 237	1 025 530 Soole 198 896 hl
4 An Seifenfabriken, Oelraffinerien u. dgl.	16 920	81 386	6 605	105 324
5 An Glashütten u. Glasfabriken	18	1 206	6	1 730
6 An Gerbereien u. Lederfabriken	25 250	54 336	521	80 107
7 An Häutehändler u. dgl.	71 392	225 906	835	298 161
8 An Metallwaarenfabriken und Hütten	4 458	209 628	4 899	218 985
9 An Töpfereien, Thonwaarenfabriken u. dgl.	6 514	12 389	3 800	22 703
10 An Papierfabriken	20	4	—	24
11 An Schiffbauereien u. dgl.	232	2 866	—	3 116
12 An Webereien, Tuchfabriken u. dgl.	4 774	34 997	143	39 914
13 Für Eiskeller und Eisfabriken	16 975	51 379	637	69 526
14 An Pferdebahnen	6 300	54 200	12 753	74 028
15 Zu sonstigen Zwecken	25	24 976	—	25 041
II. Zu landwirthschaftlichen Zwecken.				
1 Viehsalz	742 241	304 890	24 529	1 099 490
2 Düngesalz	3 807	10 911	11 060	34 414
Zusammen	1 202 073	4 315 584	97 652	5 655 171 Soole 13 214 466 hl
Dagegen im Vorjahre	1 289 785	4 176 107	104 350	5 611 983 Soole 11 294 784 hl

1) Einschl. Seesalz, Pfannenstein und Viehsalz-Lecksteine.

Zur Denaturirung des abgabenfrei verabfolgten Salzes wurden folgende Mittel benutzt:

I. Beim Gewerbesalz.

Zu 1. $^1/_2$ Proc. Thran — $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd — $^1/_4$ Proc. Wermuthpulver — $^3/_4$ Proc. Mennige — $^1/_4$ bis 1 Proc. Russ — Kienruss — Holzkohlenmehl — phosphorsaurer Kalk — Gyps.

Zu 2. 1 bis 8,2 Proc. verdünnte Schwefelsäure — $^1/_4$ Proc. Petroleum — 5 Proc. calcinirtes Glaubersalz — Seifenpulver — Ammoniaklauge — 5 Proc. schwefelsaures Natron — 2 Proc. rauchende Salzsäure — 8 Proc. Aetzammoniak — 2,56 bis 5 Proc. saures Sulfat — 3 Proc. gemahlenes Bisulfat — $2^1/_2$ Proc. gebranntes calcinirtes Sulfat — 4 bis 15 Proc. calcinirte Soda — 5 Proc. Farbstoffmutterlauge — 15 Proc. Ammoniaksoda — Bicarbonat — 3 Proc. Aetznatron — 5 Proc. Schwefelkiesabbrände.

Zu 3. 2 bis 6 Proc. Schwefelsäure — 10 Proc. Antimondoppelsalz — 1/4 bis 1/2 Proc. Petroleum — 1/4 Proc. Cerise-Gelbstrich — Seifenpulver — Mennige — Braunkohlenpulver — 5 Proc. Kupferchlorid — 1/4 Proc. Kienöl — 5 Proc. Kiesabbrände — aufgelöster Anilinfarbstoff — 1/4 bis 3 Proc. Farbstofflösungen aller Art — 5 Proc. Anilinfarbenlauge — 2 Proc. Zinksulfat — 2 Proc. rauchende Salzsäure — 1 Proc. Braunstein — 2 1/2 Proc. Sulfat — 5 Proc. Eisenoxyd — 1/4 Proc. Quecksilbersublimat — 1/2 Proc. Sublimat — 2 Proc. Anilingrünlösung — 5 Proc. Glaubersalz — 2 1/2 Proc. Salmiak — Chrisaminlösung — 15 Proc. Ammoniaksoda — schwefelsaure Indigobrühe — calcinirte Ammoniaksoda — 5 Proc. Schwefelkiesabbrände — aufgelöstes Jodgrün — 2 Proc. Steinkohlenmehl — 1 Proc. Russ — 10 Proc. Abwässer der Indigocarminfabrikation — 1/4 Proc. Erdöl — 2 Proc. Holzkohlenmehl — schwefelsaures Ammoniak — 5 Proc. Klauenmehl — 10 Proc. Kupfervitriol — 0,2 Proc. übermangansaures Kali — gemahlene Bleiglätte — 1/4 Proc. Pararaffinöl — 4 Proc. Zinkvitriol — 3 Proc. Aetznatronlauge — 4 Proc. Anilinfarbe und Indigocarmin-Mutterlauge.

Zu 4. 1/4 bis 1/2 Proc. Petroleum — 1/4 bis 4 Proc. Kienöl — 1 Proc. Seifenpulver — 2 bis 5 Proc. calcinirte Soda — 5 Proc. Kokosöl — Paraffinöl — Terpentinöl — Smalte — 1 Proc. Braunstein — 1/2 Proc. Thran — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 1/2 Proc. Mineralöl — 1/2 Proc. Braunkohlenöl — 30 Proc. Alaun.

Zu 5. Petroleum — Mennige — Paraffinöl — Seifenpulver — Eisenvitriol — 1 Proc. Braunstein — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 0,05 Proc. Thieröl — 1/4 Proc. Erdöl.

Zu 6. 1/4 bis 1/2 Proc. Petroleum — 1 bis 15 Proc. Alaun — Thran — Kienruss — 1 Proc. Seifenpulver — 1 bis 4 Proc. Eisenvitriol — Smalte — Kienöl — 1/2 Proc. Mineralöl — 2 Proc. Holzkohlenmehl — 1 Proc. Braunstein — Darmpökel — 3 Proc. Labsalzlauge — 1/4 Proc. Paraffinöl — 3 bis 10 Proc. Darmlake — 5 Proc. Glaubersalz — 1/4 Proc. Erdöl — Schwefelsäure — 3 Proc. Salzlauge — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 1/4 Proc. Wermuthpulver.

Zu 8. 2 Proc. Holzkohlenmehl — 1/4 Proc. Petroleum — 3 bis 5 Proc. Schwefelkiesabbrände — Paraffinöl — Eisenvitriol — Braunkohlenmehl — 1 Proc. Russ — 1 Proc. Smalte — 1 Proc. Seifenpulver — 2 Proc. Cement — 2 Proc. rauchende Salzsäure — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 1/2 Proc. Thran — 2 bis 10 Proc. Klauenmehl — 1/4 Proc. Erdöl — 1 Proc. Braunstein.

Zu 9. 3/4 Proc. Mennige — 1/4 bis 1/2 Proc. Petroleum — Braunstein — Holzkohlenpulver — 1/4 bis 3/8 Proc. Eisenoxyd — 1/2 Proc. Thran — 1/4 bis 1 Proc. Russ — 1/2 Proc. Mineralöl — 1/4 Proc. Erdöl — Kienruss — 4 Proc. Eisenvitriol — Braunkohlenmehl.

Zu 10. 1/4 Proc. Petroleum — Seifenpulver.

Zu 11. 1/4 Proc. Petroleum — Braunstein — Braunkohlenkreosotöl — 4 Proc. calcinirte Soda — 2 Proc. Braunkohlenmehl — 1 Proc. Russ — 1/2 Proc. Kienruss.

Zu 12. 1/4 Proc. Petroleum — Paraffinöl — 1 Proc. Seifenpulver — 1/4 Proc. Kienöl — 5 Proc. Farbstoffbrühe — 2 bis 6 Proc. Schwefelsäure — 5 Proc. Glaubersalz — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 1/2 Proc. Thran — 2 Proc. calcinirte Soda — Methylviolett — 1/4 Proc. Erdöl — 1/4 Proc. Wermuthpulver — calcinirte Soda — Braunstein — 1 Proc. doppelkohlensaures Kali.

Zu 13. 1/4 Proc. Petroleum — 3/4 Proc. Mennige — 1/4 Proc. Paraffinöl — 4 Proc. Eisenvitriol — 3 Proc. Salzlauge — Seifenpulver — 1 Proc. Braunstein — Braunkohlentheeröl — 2 Proc. Steinkohlenmehl — 2 Proc. Torfmehl — 1/4 Proc. Wermuthpulver — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 15 Proc. krystallisirte Soda — 1/2 Proc. Thran — 1/2 Proc. Mineralöl — 2 Proc. calcinirte Soda — 1 Proc. trockene bez. 2 Proc. flüssige Anillinfarbe.

Zu 14. 1/2 Proc. Thran — 1/4 Proc. Braunroth — 1/4 Proc. Petroleum — Paraffinöl — Eisenvitriol — Braunkohlentheeröl — 1/4 Proc. Eisenoxyd — 2 Proc. Steinkohlenmehl — 1 bis 3 Proc. Russ — 2 Proc. Holzkohlenmehl — Braunstein — 1/4 Proc. Wermuthpulver — 1 Proc. Seifenpulver — 2 Proc. Braunkohlenmehl — 1 Proc. Kienruss.

Zu 15. Braunstein — $^{1}/_{2}$ Proc. Thran — $^{1}/_{4}$ Proc. Eisenoxyd — $^{1}/_{4}$ Proc. Petroleum — Chlorsoole.

II. Beim Vieh- und Düngesalz.

Zu 1. $^{1}/_{4}$ Proc. Wermuthpulver — $^{1}/_{4}$ Proc. Eisenoxyd — Holzkohlenpulver — phosphorsaurer Kalk.

Zu 2. $^{1}/_{4}$ Proc. Petroleum — 1 bis 2 Proc. Russ 2 Proc. Steinkohlenmehl — Düngestoffe — Kohlenasche — $^{1}/_{4}$ Proc. Eisenoxyd — $^{1}/_{4}$ Proc. Wermuthpulver — Kehricht — gemahlener Pfannenstein — Schmutzsalz — gemahlener Dornstein — Kalk — Lehm — 2 Proc. Braunkohlenmehl.

Soda, Natron.

Zur Verarbeitung von Kochsalz auf Soda und Salzsäure im ununterbrochenen Betriebe wird nach E. Jolicard (D. R. P. Nr. 125 389) Kochsalz nach dem Gegenstromprincip der Einwirkung von Wasserdampf und der Verbrennungsproducte kohlenstoffhaltiger Materialien oder der Einwirkung der Verbrennungsproducte kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Materialien unter bis zur Verdampfung des Kochsalzes steigender Temperatur ausgesetzt, wobei durch geeignete Vorkehrungen nur der specifisch schwerere Antheil des Reactionsproductes befördert und dadurch ein an Soda reiches Endproduct erzielt werden soll. — Das Kochsalz schmilzt bei etwa 700° und der hier beschriebene Process spielt sich bei einer Temperatur von 800 bis 1200° ab, wobei in den Kammern stets eine oxydirende, nie aber eine reducirende Wirkung vor sich gehen soll. Da das Kochsalz bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1200° verdampft, so befindet es sich in der letzten Kammer, dem Schmelzraume, in Dampfform, wodurch die Reactionsfähigkeit noch bedeutend erhöht wird. Diese Kochsalzdämpfe werden unter der intensiven Einwirkung der zugeführten Gase in kohlensaures Natron umgewandelt, welches sich sodann mit dem bereits am Boden der Kammer befindlichen vereinigt. Das nach dem Durchgang durch alle Kammern unverändert gebliebene Kochsalz entweicht mit dem Salzsäuregas und der Kohlensäure in Dampfform und wird in Vorlagen verdichtet. Die Gase gelangen durch Oeffnungen von einer Kammer in die andere und entweichen schliesslich in den Schornstein. — Der Ofen setzt sich aus einer beliebigen Anzahl von Kammern *hijk* (Fig. 180 u. 181) zusammen, welche den auf einander reagirenden Stoffen eine ausreichende Oberfläche darbieten, um so die chemischen und thermischen Vorgänge zu ermöglichen. Die Kammern können in

Fig. 180.

beliebiger Weise an einander gereiht werden. Das Kochsalz wird mittels eines Vertheilers *e* von geeigneter Construction in die Kammer *h* eingeführt, welche die niedrigste Temperatur besitzt. Von hier gelangt das Salz durch die mit davorstehenden Wehren versehenen Oeffnungen *c*, *c*... in die anderen Kammern, in welchen es die Umsetzung erfährt. Das Reactionsproduct verlässt bei *f* die letzte Kammer des Ofens. Die Verbrennungs- bez. Reactionsgase treten durch *g* in die letzte Kammer *k* ein, strömen der schmelzflüssigen Masse von Kammer zu Kammer durch die Oeffnungen *b* entgegen und entweichen schliesslich aus der ersten Kammer *h* in den Schornstein *m*. Durch die in gerader oder geneigter Richtung in die Kammern mündenden Gebläse *l* werden die Verbrennungs- und Reactionsgase mit der schmelzflüssigen Masse innig vermischt (?).

Fig. 181.

Zur Erzeugung von Krystallsoda wird nach J. Künstner (D. R. P. Nr. 124 405) gesättigte Sodalösung, welche etwa die Temperatur von 35° besitzt, durch kleine Oeffnungen, z. B. in einer Streudüse zerstäubt und der so erhaltene Flüssigkeitsregen abgekühlt. Die Abkühlung kann dadurch erreicht werden, dass gleichzeitig mit der Zerstäubung gepresste Luft der Flüssigkeit zugeführt wird. Die Abkühlung kann aber auch dadurch erzielt werden, dass die zerstäubte Lösung, die vortheilhaft in senkrechtem Strahl zugeführt wird, aus einer genügenden Höhe herabfällt und ihr hierbei ein Strom kühler Luft entgegengeführt wird.

Das Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden aus den betreffenden Haloïd- oder Sauerstoffsalzen von E. Besemfelder (D. R. P. Nr. 123 862) ist gekennzeichnet durch die Anwendung des durch Pat. 115 070 bekannten Verfahrens der Erzeugung von Mischgas auf ein Gemisch des betreffenden Salzes und gegebenenfalls eines das Flüssigwerden bei hoher Temperatur einschränkenden Zusatzes mit Kohle, Koks oder sonstigem kohlenstoffhaltigem Material, dessen Menge nur durch den Bedarf des betreffenden Betriebes an Heiz- und Kraftgas begrenzt wird, wobei das durch die Entgasung vorgewärmte und gegebenenfalls reducirte (bei Sauerstoffsalzen) Reactionsgemisch im Wassergasgenerator dem Wassergaserzeugungsverfahren und damit der abwechselnden Einwirkung von überhitztem bez. dissociirendem Wasserdampf und von Luft bez. hierdurch entstehender Kohlensäure ausgesetzt wird und die mit dem Wassergas bez. Abgas ausgetriebenen Säuren oder Elemente in Gasform auf bekannte Weise zu Gute gemacht werden können, während die Oxyde aus dem im Generator verbleibenden Rückstande gewonnen werden. — Z. B. soll zur Herstellung von Aetznatron aus Natriumsulfat dieses gleich mit

so viel Kohle oder Koks mit Kohle gemischt werden, dass das im Laufe des Processes entwickelte brennbare Gas den gesammten Wärmebedarf des Fabrikationszweiges deckt, und noch so viel Calciumcarbonat oder Calciumoxyd zugefügt, dass das Schmelzen im Wassergasgenerator möglichst verhütet wird. Salze, welche unschmelzbare Oxyde geben, wie z. B. Coelestin, brauchen, wie schon gesagt, derartige das Flüssigwerden verhütende Zusätze nicht. Das Gemisch wird durch Fülltrichter und Zuführungswalzen gleichmässig und ununterbrochen einer rotirenden Retorte mit äusserem Heizmantel oder statt dieser mehreren über einander liegenden, im Zick-Zack verbundenen kürzeren Retorten mit Rührwerk und Heizmantel zugeführt und durch diesen Entgasungs- (und Reductions-)körper langsam hindurch bewegt, bis es an dessen hinterem Ende in einen Schüttthurm ausgetragen wird, der mit entgegengesetzt geneigten, unter einander liegenden Rutschflächen ausgestattet ist, über welche das im Entgaser stark vorgewärmte Gut der Beschleunigung des Böschungswinkels entsprechend heruntergeleitet, um, am Ende des Thurmes angelangt, durch eine Vertheilungsvorrichtung auf die um den Fuss des Thurmes angeordnete entsprechende Anzahl Wassergasgeneratoren derart vertheilt zu werden, dass nur die gasenden Generatoren durch ihr Gasabzugsrohr hindurch, dem weissglühenden Wassergasstrom entgegen, beschickt werden, während der oder die warmblasenden Generatoren durch die Vertheilungsvorrichtung vom Thurm abgeschlossen werden und ihr Abgas durch eine besondere Rohrleitung dem äusseren Heizmantel des Entgasers zuführen. Der Strom des Wassergases geht den Thurm aufwärts dem Material entgegen, dann durch den Reductionskörper oder Entgaser, um durch eine am Eintragsende befindliche nasse Vorlage, dann durch Reiniger einem Sammelbehälter zugeführt zu werden, von wo aus das mit dem aus der Kohle entstammenden Leuchtgas gemischte Wassergas (also Mischgas) den verschiedenen mit Gasfeuerung versehenen Heizstellen oder Gasmotoren zugeleitet wird. Das Wassergas beheizt also von innen, indem es stets kälterem Material begegnet, das Abgas von aussen die Apparatur, wodurch günstige Wärmeausnutzung mit grösster Schonung der Apparatur verbunden wird, da in jedem Theil derselben, so lange der Apparat arbeitet, ununterbrochen die jenem Theil eigenthümliche Temperatur herrscht. — Das Gemisch kommt 900 bis 1000° warm in den Generator in stark bez. vollkommen reducirtem Zustande. Die beim Warmblasen aus der Kohle sich bildende Kohlensäure treibt die flüchtigen Säuren im Abgase aus, der darauf eingeblasene überhitzte Wasserdampf reducirt, indem der Sauerstoff mit der Kohle Kohlenoxyd bildet, mit dem Wasserstoff die etwa durch die Pressluft gebildeten Oxydationsformen wieder so weit, dass die Kohlensäure des nächsten Warmblasens einen weiteren Theil des Metalloïds oder der Säure, so weit es nicht schon als Wasserstoffverbindung u. s. w. (z. B. H_2S) vom überhitzten Wasserdampf ausgetrieben und mit dem Wassergas weggeführt wurde, als Säure austreiben kann; das Spiel wiederholt sich so lange, bis der Koks vollständig verbrannt ist und der Sauerstoff des dissociirten

Wasserdampfes das Metall schliesslich vollkommen oxydirt hat, worauf das Oxydgemisch aus dem Generator gezogen wird und eine seiner Natur entsprechende weitere Behandlung erfährt.

Theorie der Natriumbicarbonatbildung besprechen G. Bodländer und P. Breull (Z. angew. 1901, 405).

Natürliche Soda in Mexico, durch Verdampfen der verschiedenen Quellen und Seen erhalten, wird als „Tequesquite" bezeichnet. Im Handel unterscheidet man je nach dem Aussehen drei verschiedene Qualitäten. Die beste, eine poröse Masse von weisser Farbe bildende Sorte wird „Espumilla" genannt. die zweite Sorte, welche unregelmässige krystallinische Massen bildet, heisst „Confitillo", die geringste, meist gelblich gefärbte Qualität führt den Namen „Cascarilla". Die Gewinnung dieser verschiedenen Waaren wird heute im grossen Maassstabe von Fabriken betrieben, welche zu diesem Zweck entstanden sind. Zwei derselben waren auf der Pariser Ausstellung vertreten. Die Compania de Real Monte y Pachuca verarbeitet das stark sodahaltige Wasser des grossen Sees Tezcoco, an welchem die Hauptstadt Mexico liegt. Dieser See wird bekanntlich verschwinden, wenn die gegenwärtig zur Ableitung desselben unternommenen grossen Tunnel- und Kanalbauten beendet sein werden. Die Firma Traslosheros de la Luz betreibt die Sodafabrikation auf der Hazienda de Vicenzio im Staate Puebla. (Chem. Ind. 1901, 377.)

Drei Muster mexicanischer Soda, von denen zwei (Espumilla und Cascarilla) von der zuletzt genannten Fabrik herrühren, während das dritte von der Compania de Real Monte & Pachuca hergestellt und als „Sosa cristallizada" bezeichnet ist, sind von P. Kersting mit nachfolgenden Ergebnissen analysirt:

	Espumilla	Cascarilla	Sosa cristallizada
Na_2CO_3	50,22	43,43	44.17 Proc.
NaCl	6,93	11.67	0,17
Na_2SO_4	14,84	14,13	
K_2SO_4	2,86	4,17	0,14
KCl	—	—	0,36
Fe_2O_3 — Al_2O_3 . . .	1.73	2.18	0.55
H_2O u. Org. Subst. .	13,24	12,28	52.89
$CaCO_3$	5,03	5.26	0,63
$MgCO_3$	4.26	5.71	0,73
Sand	0.89	1.17	0.06

Die drei zuletzt genannten Bestandtheile sind unlöslich und bleiben beim Auflösen der Soda in Wasser als Trübung zurück.

Untersuchung von Schmelzsoda. Nach G. Lunge und W. Lohöfer (Z. angew. 1901, gef. einges. Sonderabdr.) wird eine Natriumsilicatlösung durch Chlorbaryum nicht glatt nach der Reaction $Na_2SiO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaSiO_3$ zersetzt; die in Baryumsilicat übergeführte Menge beträgt nicht über 60 Proc. Die Methode der Trennung des Natriumcarbonates von Aetznatron durch Chlorbaryum, unter der Annahme, dass sich das Silicat hierbei wie das Carbonat verhalte, ist daher bei Anwesenheit grösserer Mengen von Alkalisilicat unbrauchbar, während bei sehr geringen Mengen von Silicat, wie sie z. B. bei der Rohsoda, des Leblancverfahrens vorkommen, kein merklicher Fehler entsteht. — Für die Schmelzsoda des Sulfat-Zellstoffverfahrens, welche grössere Mengen von Silicat neben Carbonat, Hydrat, Sulfid, Sulfit und Sulfat enthält, ist daher diese Methode ebenfalls nicht

brauchbar. Für die titrimetrische Untersuchung von Natriummetasilicat (Na_2SiO_3) mittels Normalsalzsäure und Phenolphtaleïn und Methylorange als Indicatoren gilt Folgendes: Reines Natriumsilicat liefert mit Phenolphtaleïn ungenaue, dagegen mit Methylorange genaue Resultate, d. h. der Umschlag tritt hier genau nach Umwandlung alles Natrons in Chlornatrium ein. Eine Mischung von Silicat und Carbonat zeigt die gleiche Erscheinung. Eine Mischung von Silicat und Hydroxyd oder Silicat, Hydroxyd und Carbonat liefert sowohl mit Phenolphtaleïn als auch mit Methylorange genaue Resultate. Der Umschlag des Phenolphtaleïns tritt ein, wenn alles Hydroxyd und Silicat neutralisirt und das Carbonat in Bicarbonat umgewandelt ist; bei Methylorange geschieht der Umschlag nach der Neutralisation des gesammten Alkalis. Eine Mischung von Silicat und Sulfid oder Silicat, Sulfid und Carbonat ist nicht mit Phenolphtaleïn, wohl aber genau mit Methylorange titrirbar. Eine Mischung von Silicat, Sulfid, Carbonat und Hydroxyd liefert mit Phenolphtaleïn Resultate, die mit den theoretisch verlangten bis auf $^1/_{10}$ cc $^1/_5$ N.-HCl übereinstimmen. Der Umschlag in farblos tritt ein, wenn Na_2SiO_3 und NaOH vollständig neutralisirt und Na_2CO_3 und Na_2S in $NaHCO_3$ bez. NaHS übergegangen ist. Der Umschlag des Methylorange tritt genau ein, wenn alles Alkali neutralisirt worden ist. Diese Thatsachen finden ihre Anwendung in dem Analysengange der Zellstoff-Schmelzsoda, wie er im Obigen beschrieben ist. Dieselbe Wirkung auf die Titration des Silicates wie das Aetznatron, aus dem bei der Titrirung Chlornatrium entsteht, besitzt auch das Chlornatrium, wenn es von vornherein zugesetzt wird. Die bei der Titration von Natriumsilicat auftretende Ungenauigkeit beruht auf dem Verhalten der Kieselsäure. Eine Alkalisilicatlösung ist hydrolytisch gespalten in Alkalihydrat und colloïdale Kieselsäure, welche letztere als Säure auf Phenolphtaleïn wirkt. Bei Gegenwart einer genügenden Menge Chlornatrium wird die Kieselsäure ausgesalzen, d. h. in eine Form übergeführt, in welcher sie nicht mehr als Säure auf Phenolphtaleïn wirkt. Die Ungenauigkeit der Titration von Natriumcarbonat mit Phenolphtaleïn wird erhöht durch eine zu starke Concentration der Lösung. Das Natriumcarbonat kann jedoch mit einer für technische Analysen ausreichenden Genauigkeit mittels Phenolphtaleïn titrirt werden, wenn gleichzeitig eine genügende Menge von Chlornatrium oder aber von Aetznatron, aus dem ja beim Titriren zunächst NaCl entsteht, vorhanden ist, und zwar dann, wenn auf 1 Mol. Na_2CO_3 mindestens 1,75 Mol. NaCl kommt, vorausgesetzt, dass die Concentration höchstens 1 Gramm-Molekel der Natriumsalze (alles als Chlornatrium berechnet) im Liter ist. Bei dieser Concentration ist das Natriumchlorid ohne Einwirkung auf die Bestimmung des Schwefelnatriums durch Titration mit Salzsäure und Phenolphtaleïn und Methylorange als Indicatoren.

Entfernung der Kieselsäure aus alkalischen Laugen. Nach G. Lunge und W. Lohöfer (Z. angew. 1901, gef. einges. Sonderabdr.) ist es für die Sulfatzellstofffabrikation von grosser Wichtig-

keit, dasjenige Natron, welches im Laufe des Processes in das für diesen Process anscheinend werthlose Natriumsilicat übergeht, wieder nutzbar zu machen, ohne das daneben vorhandene Natriumsulfid zu zerstören. Es liegt am nächsten, dies dadurch zu erreichen, dass man das Natriumsilicat durch Behandlung mit Kalkhydrat in Aetznatron umwandelt; aber dies verursacht in der Praxis grosse Schwierigkeiten und Verluste, weil der dabei entstehende Niederschlag von Calciumsilicat sehr voluminös, gallertartig und schwer auszuwaschen ist. Dagegen lässt sich die Aufgabe lösen durch Umwandlung des Natrons in kohlensaures Salz unter Ausfällung der Kieselsäure in leicht filtrirbarer Form. Dies gelingt nicht durch Behandlung der Lösung mit Kohlensäure bei gewöhnlicher oder auch bis zum Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck erhöhter Temperatur, weil dabei die Kieselsäure als sehr schwer filtrirbare Gallerte ausfällt, wohl aber vollkommen durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Rohsodaschmelze unter Erhitzung zum Sieden bei einem Ueberdrucke von etwa $^1/_2$ Atm., wobei die Temperatur auf 103 bis 107° steigt. Die Kieselsäure wird aus Alkalisilicatlösung unter diesen Bedingungen so gut wie vollständig gefällt und zwar in einer Form, welche ein sehr schnelles und klares Filtriren ermöglicht. Wenn man das Einleiten der Kohlensäure nicht länger als bis zur völligen Ausfällung der Kieselsäure fortsetzt, so geht alles vorhandene Schwefelnatrium unverändert aus der Kochoperation hervor. — Das Natrium des Silicates geht durch diese Behandlung mit Kohlensäure in ein Carbonat über, in welchem das Verhältniss von Kohlensäure zum Natrium annähernd der Formel $Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3$ entspricht. — Um eine durch Behandeln einer Natriummetasilicatlösung (Na_2SiO_3) mit Kohlensäure unter einem Ueberdrucke von $^1/_2$ Atm. bei 103 bis 107° entstandene Carbonatlösung ($1:10\,H_2O$) nach Filtration der ausgeschiedenen Kieselsäure bis zu dem für die Praxis erforderlichen Grade, d. h. bis zur Umwandlung von 96 Proc. des Natriums in Aetznatron, zu kausticiren, sind 120 Proc. des auf die Kohlensäure berechneten Kalkes nöthig; berechnet auf das vorhandene Natron beträgt diese Menge 170 Proc., da, wie oben erwähnt, statt Na_2CO_3 das Carbonatgemisch $Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3$ entsteht. — Bei der Kausticirung ohne Filtration der ausgefällten Kieselsäure verlangt die Kieselsäure noch 75 Proc. des der Formel $CaSiO_3$ entsprechenden Kalkes, da sich ein saures Calciumsalz der Kieselsäure, vielleicht von der Formel $4\,(SiO_3)\,Ca_3H_2$, bildet. Es sind also in diesem Falle im Ganzen etwa 250 Proc. des auf das Natron des Silicates berechneten Kalkes nöthig, um eine möglichst kohlensäurefreie Lösung von Aetznatron und Schwefelnatrium zu erhalten.

In den englischen Sodafabriken nach Leblanc werden (mit Ausnahme einer Fabrik) die Sodarückstände nach Chance-Claus verarbeitet[1]). Die gewünschte Reaction:

$$H_2S + O = H_2O + S$$

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1900) Bd. 1, S. 480.

findet unter Freiwerden von Wärme statt. Wird diese nicht beseitigt und der Ofen dadurch zu heiss, so tritt die unerwünschte Reaction ein:

$$3S + 2H_2O = SO_2 + 2H_2S.$$

Da Schwefelwasserstoffgas nicht entweichen darf, so muss es vollständig verbrannt werden. 1895 schätzte man den Schwefelverlust durch diese letztere Reaction auf 10 bis 15 Proc. Es ist daher wichtig, die Oefen nicht zu sehr anzustrengen, sondern langsam zu arbeiten, oder grossen Ofenraum anzuwenden.

Nach dem Berichte für 1900 wurde die Schwefelregeneration aus Sodarückständen nach dem Chance-Claus-Verfahren in 9 Fabriken vorgenommen; die Verluste bei diesem Processe betragen durchschnittlich 12 Proc. Schwefel, der in Form von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd entweicht. Die Fabrikation von Schwefelsäure nach dem Contactverfahren wurde im Jahre 1900 von einer Fabrik in grossem Maassstabe begonnen, arbeitete jedoch nicht befriedigend. In der Schwefelsäureconcentration hat das Kessler'sche Verfahren vielfach Eingang gefunden und lieferte durchschnittlich ein 95proc. Product.

Die entweichenden sauren Gase betrugen durchschnittlich:

Salzsäure in den Kamingasen von Alkaliwerken . .	0,203 g pro 1 cbm
Salzsäure in den Kamingasen von Salzwerken . . .	0,126
Aus den Schwefelsäurekammern entweichende saure Gase (als SO_3)	2,742
Kamingase der Schwefelsäurefabriken (als SO_3) . . .	1,522
Kamingase der Kunstdüngerfabriken (als SO_3) . . .	0,661

Von der Gesammt-Salzsäure der Alkaliwerke wurden 98,55 Proc. condensirt, während durch Gesetz vom Jahre 1881 eine Minimalcondensation von 95 Proc. vorgeschrieben ist. Für den Bedarf der Weissblech-Industrie wurde vielfach die Herstellung arsenfreier Salzsäure mittels Schwefelwasserstofffällung aufgenommen, wofür besondere Vorsichtsmaassregeln vorgeschrieben wurden.

Alkalien und Chlor durch Elektrolyse.

Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Nach Ch. E. Acker (D. R. P. Nr. 117 358) soll das Aetzalkali durch Behandlung von durch feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legirungen aus Alkalimetallen und Schwermetallen (Blei) mit Dampf dargestellt werden. Der Dampf wird in ein beiderseitig mit dem zur Erzeugung der Alkalimetalllegirung dienenden elektrolytischen Behälter communicirendes Kanalsystem eingeleitet. Dabei wird die lebendige Kraft des Dampfes zur Erzeugung einer ununterbrochenen Circulation der geschmolzenen Legirung durch das Kanalsystem und zur Oxydation des in der Legirung enthaltenen Alkalimetalles zu geschmolzenem, wasserfreiem Aetzalkali auf dem Wege durch das Kanalsystem nutzbar gemacht. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, dass der Theil des Kanalsystems, in welchem die Oxydation des Alkalimetalles durch eingeblasenen Dampf stattfindet, in unmittelbarer Nachbarschaft des zur Erzeugung der Alkalimetalllegirung dienenden elektrolytischen Behälters angeordnet ist, um die bei der Verbindung von Alkalimetall und Sauerstoff frei werdende Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar zu machen. Die zur Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Kanal *a* (Fig. 182 S. 468), in welchem die

Bildung des Aetzalkalis stattfindet, unmittelbar unter der aus gut wärmeleitendem Material bestehenden Sohle des elektrolytischen Behälters *b* angeordnet ist. An seinem, der Eintrittsstelle des Dampfes und der Mündung in den elektrolytischen Behälter entgegengesetzten Ende mündet er in einen Scheidebehälter *c*. Hier scheidet sich das Aetzalkali von der Legirung. Der Scheidebehälter *c* steht durch Kanäle *d* mit demjenigen Ende des elektrolytischen Behälters in Verbindung, welches dem Mündungsende des Kanales *a* entgegengesetzt ist.

Fig. 182.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 118 049 u. 119 361) soll dieses Verfahren dahin verbessert werden, dass nur die Oxydation des Alkalimetalles der Legirung durch den Dampf auf dem Wege durch das mit dem elektrolytischen Behälter communicirende Kanalsystem erfolgt, während die Bewegung der Masse selbst durch eine mechanische Bewegungsvorrichtung hergestellt und unterhalten wird, deren Wirkung ev. durch die lebendige Kraft des Dampfes unterstützt werden kann. (?)

Zur Herstellung von Soda und Potasche will G. Schollmeyer (D. R. P. Nr. 121 931) Aetznatron- bez. Aetzkalilauge, in welcher mit Salpetersäure vorbehandelte Kohle in irgend einer Weise aufgelöst worden ist, in der positiven Zelle der Elektrolyse unterwerfen, wobei durch Oxydation der gelösten Kohle Kohlensäure entstehen soll, welche die Bildung von Soda bez. Potasche bewirkt. Man lässt z. B. Aetzalkalilauge über mit solcher Kohle beschickte Filter gehen, oder die Lauge wird mit gepulverter präparirter Kohle vermischt und dann filtrirt. Auf beide Arten soll ihr durch Lösung der Kohle der nöthige Kohlenstoff zugeführt werden. Die so behandelte braun gefärbte Lauge soll sodann in positiver Zelle der Elektrolyse unterworfen werden, wobei die Bildung des Carbonates erfolgen soll. — Oder Aetznatron- oder Aetzkalilauge wird in positiver Zelle der Elektrolyse unterworfen unter Verwendung von Kohlenelektroden, welche lösungsfähig geworden sind. Die Lösung nimmt sehr bald eine dunklere Färbung an und die Kohle wird hierbei gleichzeitig mit ihrer Lösung durch den Sauerstoff im Entstehungszustande zu Kohlensäure oxydirt und damit die Bildung von Soda und Potasche bewirkt. (?)

Zur elektrolytischen Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen führen H. A. Cohu und E. Geisenberger (D. R. P. Nr. 121 932) die Elektrolyse unter einer derart starken Abkühlung der Alkalichloridlösung, welche mit einer leichten und indifferenten Substanz, wie Naphta bedeckt sein kann, so aus, dass das entstandene Aetzalkali sofort in fester Form ausgeschieden wird, und das feste Aetzalkali von der Lösung trennt, zum Zwecke, eine

Vermischung des Aetzalkalis mit der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor zu verhindern. — Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem drehbaren Cylinder *a* (Fig. 183 u. 184), welcher die Chloralkalilösung enthält, auf den hohlen Wellen *b* und *c* drehbar angebracht ist und ganz oder theilweise in das Becken *d* eines Kühlapparates eintaucht; aus einem Gefäss *e*, welches aus einem Nichtleiter besteht, sowie gegen Chlor widerstandsfähig ist (wie z. B. Sandstein, Glas, Ebonit u. s. w.) und als Lager für die Elektroden dient, an welchem sich das Chlor entwickelt; aus einem Gefäss *f*, welches die Alkalikrystalle aufnimmt. Die Elektroden *g* aus chlorwiderstandsfähigem Material sind auf den Querstücken *h* befestigt; der Cylinder *a* läuft auf den Gleitrollen *i*. Das Zahnrad *j*, welches von dem kleineren Zahnrad *k* betrieben wird, dient zur Drehung des Cylinders *a*, welcher eine Oeffnung *l* zum Beschicken, Entleeren und Reinigen u. s. w. besitzt. Die Kühlvorrichtung *d* ist mit einem Rohrsystem *m* versehen. *o* ist ein Messer, um das anhaftende Alkali abzuschälen. *p* ist ein Leiter zur Einführung der elektrischen Energie zu den Elektroden *g*. Die Welle *b* bildet ein Rohr, welches zum Entleeren oder zum Füllen des Gefässes *f* dienen kann; die Welle *c* bildet eine Ableitung für das Chlor. Der Apparat steht in einem Kasten, welcher auf den Isolirfüssen *n* ruht. — Der cylindrische Theil des Behälters *a* dient als Elektrode in dem Theile, welcher unmittelbar gegenüber den

Fig. 184.

Fig. 183.

Elektroden *g* ist. Das Gefäss *a* kann man entweder mit der Alkalichloridlösung anfüllen oder davon nur einen Theil nehmen und den Rest mit einer leichten und indifferenten Flüssigkeit anfüllen. Die elektrische Energie führt man den Elektroden *g* und dem Gefäss *a* zu, nachdem man die Temperatur der Flüssigkeit, welche die Kühlvorrichtung erfüllt, auf den geeigneten Grad abgekühlt hat. Die Wirkung der Elektricität besteht (angeblich) darin, dass an dem Behälter *a* Aetzalkali gebildet wird, während an den Elektroden *g* Chlor entwickelt wird, welches in dem Gefäss *e* aufsteigt, um durch die Leitung *c* bez. c^1 zu entweichen, von wo aus es zu weiterer Verwerthung abgeführt wird. Zum Schutze des entwickelten Chlors kann das Gefäss *e* ebenfalls mit einer indifferenten und entsprechend leichten Flüssigkeit gefüllt werden. Die drehende Bewegung des Gefässes *a* soll nun bewirken, dass die gebildeten anhaftenden festen Aetzalkalikrystalle in Berührung mit dem Messer *o* kommen, welches sie abstreift und in das Gefäss *f* fallen lässt, von wo sie durch die Hohlwelle *b* abgeführt werden können. Die Alkalichloridlösung kann man durch die Hohlwelle *c* einführen. — Um den Austritt der Flüssigkeit aus der Hohlwelle *c* zu verhindern, kann letztere bei ihrem Austritt aus dem Apparat senkrecht verlängert oder durch einen Stopfen, Hahn oder dgl. verschlossen werden. Mittels eines engeren Rohres *d*, welches in der Hohlwelle *c* angebracht ist und gleichfalls senkrecht verlängert werden kann, ist man im Stande, Flüssigkeit bez. Gas in die Gefässe *a* und *e* ein- oder austreten zu lassen.

Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode von J. W. Kynaston (D. R. P. Nr. 126317) ist gekennzeichnet dadurch, dass neben den Anoden mehrere wagrechte Platten über einander angeordnet sind, die wie der Boden der Zelle eine dünne und weit ausgebreitete Schicht von Quecksilber tragen, so dass es ermöglicht wird, die Anoden mit einer Kathode von sehr grosser Oberfläche zu umgeben. — Die aus Stein hergestellten Seitenwände des Apparates *A* (Fig. 185 u. 186) sind mit Hilfe von Gummieinlagen *B* vollkommen dicht mit der Grundplatte, in welche sie eingelassen sind, verbunden. Das Ganze wird mit Hilfe von Klammern *C* und Bolzen *D* fest zusammengehalten. Auf jeder Seite eines solchen Behälters ist eine Reihe schmaler Steinplatten *E* aus künstlichem bez. natürlichem Stein, Schiefer, Glas, Ebonit, Vulkanit o. dgl. angeordnet, welche in einer geringen Entfernung von einander sich befinden. Die obere Platte ist etwa in $^5/_6$ der Höhe angeordnet und die unterste nahe dem Boden. Diese Platten sind auf ihrer Oberfläche etwas ausgehöhlt, bis auf etwa 13 mm. Diese Aushöhlung reicht bis auf ungefähr 4 mm zu den Kanten der Platten heran. Abwechselnd an den Enden einer jeden der anliegenden Platten und etwa 78 mm von den Enden entfernt, ist eine Leiste *F* angeordnet, welche 26 mm weit und 3 mm niedriger ist, als die Oberkante der Platte. Diese Erhöhung reicht quer über die Platte und in der Aushöhlung zwischen der Leiste und dem Ende der Platte ist ein Loch *G* von 26 mm Durchmesser durch die

Platte gebohrt. Löcher sind durch jede Seitenwand in kurzer Entfernung oberhalb der obersten Platten gebohrt und ein Rohr *H* aus Steingut, Thon o. dgl. ist für die Zuführung von Quecksilber zu den Platten dicht in die Oeffnungen eingedichtet. Ein Loch *I* ist auch durch die Grundplatte hindurchgeführt, durch welches ein eisernes Rohr *J* bis zur oberen Oberfläche der Grundplatte hindurchgeführt und dicht befestigt wird. Dieses Rohr dient zur Wegführung des Amalgams aus der Zelle. Zwischen diesen Steinplatten sind die Kohlenanoden *K* angeordnet, welche mittels der Deckel aufgehängt sind und bis nahe zum Boden der Zelle reichen. Rohre *L* dienen zur Ableitung des entwickelten Chlors und auch zur Zuführung und Ableitung der Chloridlösung. Sie sind in geeigneter Weise durch den Deckel der Zelle hindurchgeführt und mit bekannten Vorrichtungen zur Constanterhaltung der Flüssigkeitshöhe in der Zelle ausgestattet. Man kann die Lösung heiss oder kochend in die Zelle einführen. Um die Zellen in Betrieb zu nehmen, lässt man so viel Chloridlösung in die Zelle einlaufen, bis die obersten Platten gut bedeckt sind. Darauf führt man das Quecksilber ein, welches, auf die oberste Platte jeder Plattenreihe fallend, die Aushöhlung füllt und dann durch die Oeffnung an dem anderen Ende auf die nächste Platte fällt u. s. w., bis alle Platten damit bedeckt sind. Die Zufuhr des Quecksilbers wird fortgesetzt, bis der Boden der Zelle ebenfalls bis zu etwa 13 mm bedeckt ist. Nun werden die Kohlenanoden mit dem positiven Pol und das Quecksilber einer jeden Platte und des Zellenbodens mit dem negativen Pol einer Elektricitätsquelle verbunden. Das entwickelte Chlor entweicht durch das für diesen Zweck vorgesehene Rohr.

Fig. 185. Fig. 186.

Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode von K. of Largs (W. Thomson) (D. R. P. Nr. 123 908) besteht aus dem Behälter, dessen Boden durch Wände *ab* (Fig. 187 bis 191) derart in Rinnen umgewandelt ist, dass jede Wand nur an einem, und zwar stets am entgegengesetzten Ende als die vorhergehende einen freien Durchgang von einer Rinne zur anderen ermöglicht. Vermöge einer sich auf den Boden des Be-

hälters aufsetzenden Scheidewand *P* wird der Behälter in 2 Kammern *A B* getheilt; damit aber die Verbindung der Rinnen der Kammer *A* mit den

Fig. 187.

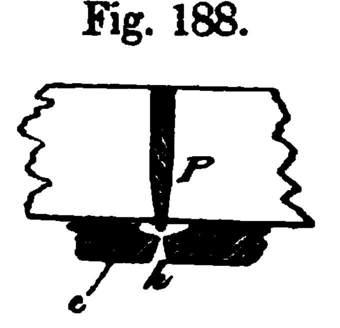


Fig. 188.

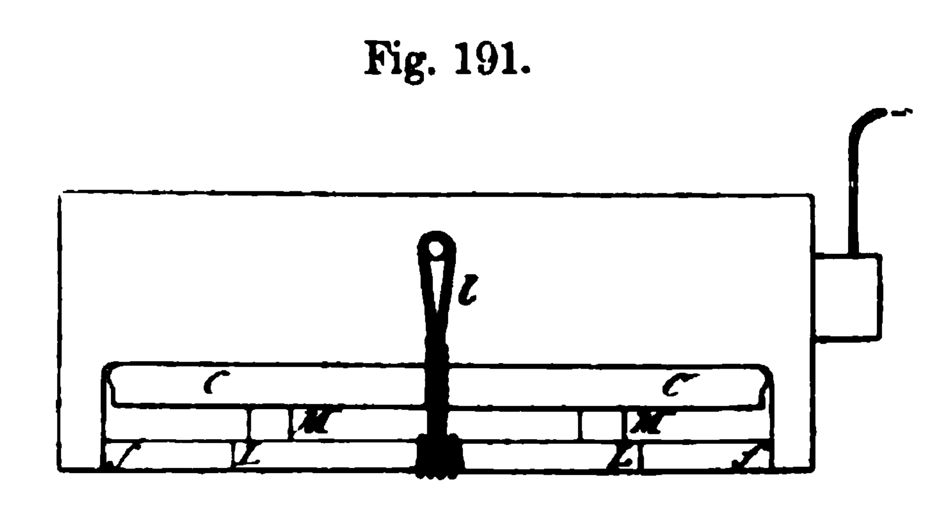
entsprechenden Rinnen der Kammer *B* erhalten bleibt, ist der Boden des Behälters unter der Scheidewand *P* mit Aushöhlungen *c* versehen. Es kann also das bei *E* von der Rinne *G* eintretende Quecksilber in der Richtung der Pfeile durch sämmtliche Rinnen und dabei im Zickzackweg durch beide Kammern *AB* fliessen. Schliesslich kommt das Quecksilber in die etwas breiter gestaltete Kammer *F* am Ende der Zelle *B*, von wo aus es durch einen mechanisch betriebenen Schöpfer F^1 in die Rinne *G* geschöpft wird, um dann den Kreislauf zu wiederholen. In der Kammer *A* befinden sich die Anoden, während das Quecksilber mit dem negativen Pol einer Elektricitätsquelle verbunden ist und folglich in der Kammer *A* die Salzlösung zersetzt, um dann das Alkalimetall nach der Kammer *B* zu führen. Hier findet die Abscheidung des Natriums durch das in der Kammer *B* befindliche Wasser statt. Damit nun das Quecksilber aus allen Rinnen gleichzeitig abgelassen werden kann, sind

Fig. 189.

Fig. 190.

die in der Mitte der einzelnen Rinnen angeordneten Aushöhlungen *c* mit nach unten gerichteten Ablassöffnungen *h* versehen, welche durch eine Reihe auf dem Stab *C* angeordneter Stöpsel verschlossen bez. zugestopft werden. Der Stöpselträger *C* wird lose zwischen den nach unten verlängerten Wänden *V* und *W* des Behälters senkrecht geführt und wird vermittels eines Seiles *l* durch einen Rahmen *MLf*, welcher an einer geeigneten Stelle einen Stützpunkt hat, so gehalten, dass sämmtliche Stöpsel die Oeffnungen *h* verschliessen. Durch Lösen des Seiles *l* und Niederdrücken des Rahmens *MLf* werden sämmtliche Ablassöffnungen *h* der Rinnen gleichzeitig geöffnet.

Fig. 191.



Elektrolytische Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen bez. von Alkalisilicat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen. Nach J. Wunder (D. R. P. Nr. 120 687) bereitet man zunächst auf elektrolytischem Wege bei der Schmelztemperatur der Alkalimetallchloride Verbindungen der Alkalien mit Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Nickeloxyd und Kieselsäure, ausgehend von Gemischen der Alkalimetallchloride mit diesen Metalloxyden mit oder ohne Zusatz von Sulfaten bez. von einem Gemisch der Alkalimetallchloride mit Kieselsäure und einem Sulfat. Der Vorschlag ist dadurch gekennzeichnet, dass die aufzuwendende Stromstärke zwar hinreichen muss, um die Alkalimetallchloride bis zu angehendem Schmelzen erhitzt zu erhalten und dadurch elektrisch leitend zu machen, aber nicht bis zur Zersetzung der Alkalimetallchloride in Chlor und Alkalimetall gehen soll und thatsächlich Alkalimetallchloride, wenn sie nicht mit Metalloxyden der allgemeinen Formel Me_2O_3 oder mit Kieselerde vermischt sind, unverändert lässt, die Alkalimetallchloride aber dann, wenn sie mit den genannten Metalloxyden oder mit Kieselerde und Sulfaten als Oxydationsmittel vermischt sind, zu Chlor und den Ferriten entsprechenden Oxydverbindungen oder Silicaten zersetzt. Dementsprechend ist die Stromstärke so zu regeln, dass: 1. für einen bestimmten Elektrodenquerschnitt eine bestimmte Ampèrezahl nicht überschritten werden darf; 2. die anzuwendende Stromstärke auf eine bestimmte Menge Mischung reagiren muss, die nicht so klein sein darf, dass die Mischung in helle Glut geräth; 3. die Stromspannung 40 Volt nicht überschreiten, auch nicht zu weit zurückgehen darf, dagegen sich zwischen 11 und 30 Volt bewegen können muss. — Der Zersetzungsraum ist von feuerfesten oder Sandsteinen zusammengestellt und hat einen inneren Hohlraum von dem Querschnitte der Elektroden, die sich in ihm horizontal verschieben lassen; doch auch mit verticaler und schräger Anordnung der Elektroden wurde schon mit Erfolg gearbeitet.

Der elektrolytische Process kann durch dünne Kohlenstäbchen von 3 bis 7 mm Dicke in Gang gesetzt werden, durch welche bis zu ihrer Verbrennung der elektrische Strom geleitet wird. Dadurch werden die Kohlenstäbchen zum Glühen erwärmt und der herumgeschüttete, etwas festgedrückte Elektrolyt damit vorgewärmt. Nach dem Abbrennen des Kohlenstäbchens geht der elektrische Strom durch die Masse, und beginnt die Chlorentwickelung an der Anode. Durch das entwickelte Chlorgas entstehen an der Anode Hohlräume, wodurch der Widerstand der Masse erhöht wird, dann steigt die Spannung und fällt die Stromstärke. Wenn dann durch Eindrücken mittels eines Kohlenstabes die Hohlräume ausgefüllt werden, so fällt die Spannung wieder und steigt die Stromstärke. Es ist auch gut zur Ausfüllung der Hohlräume, die Anode mittels Federdruck an die Mischung anzudrücken. Gegen das Ende der Reaction erhöht sich die Temperatur, die vorher noch keine Glut erreichte, zum schwachen Glühen, auch die Spannung steigt etwas und die Stromstärke geht weit zurück. Für 16 qc Elektrodenquerschnitt wurden etwa 15 bis 20 Amp. Stromstärke, 12 bis 25 Volt Spannung angewendet; das Gewicht der Mischung, auf welche der Strom reagirte, betrug etwa 80 g und die Elektrolyse dauerte 40 Minuten. Für 49 qc Elektrodenquerschnitt wurden etwa 22 Amp. Stromstärke, 14 bis 30 Volt Spannung angewendet; das Gewicht der Mischung, auf welche der Strom reagirte, betrug 800 g und die Elektrolyse dauerte 3 Stunden. — Bei der elektrolytischen Zersetzung des Natriumchlorids mit Eisenoxyd z. B. soll die Zersetzung nach der Formel

$$6\,NaCl + 4\,Fe_2O_3 = \underbrace{3\,Na_2O, Fe_2O_3 + 2\,Fe}_{\text{Kathode}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Anode}}$$

erfolgen. Der elektrische Strom wirkt auf eine Combination von Natriumchlorid und Eisenoxyd so ein, dass an der Anode Chlor frei wird, und an der Kathode 1 Aeq. Eisenoxyd zu Eisen reducirt wird. Der dabei frei werdende Sauerstoff geht im Entstehungszustand an das Natrium und das Natriumoxyd bindet sich gleichzeitig an das übrige Eisenoxyd zu Natriumferrit. Das an der Kathode abgeschiedene Natriumferrit wird dann in bekannter Weise mit warmem Wasser in Natriumhydroxydlösung und Eisenhydroxyd zersetzt, die Natriumhydroxydlösung wird eingedampft, das Chlor wird, auch in bekannter Weise, zu Chlorkalk verarbeitet. Die obige Formel beansprucht auf 351 Th. Natriumchlorid 640 Th. Eisenoxyd. Um die Masse leichter elektrisch leitend zu machen, setzt man etwas mehr Natriumchlorid zu, verwendet also etwa gleiche Theile Natriumchlorid und Eisenoxyd. Das dann in der Schmelze überschüssig vorhandene Natriumchlorid geht später bei der Zersetzung der Schmelze mit Wasser mit dem gebildeten Natriumhydroxyd in die wässerige Lösung, aus welcher es bei dem späteren Eindampfen bis zu 40° B. bis auf einen sehr geringen Theil auskrystallisirt. In analoger Weise geht die Zersetzung bei Anwendung von Kaliumchlorid, wie auch von Manganoxyd oder -Dioxyd, Kobaltoxyd oder Nickeloxyd

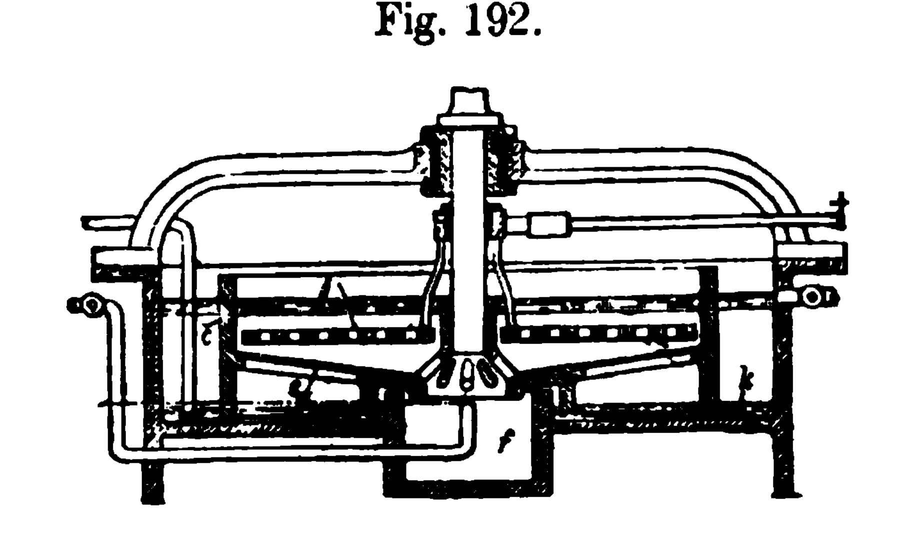
statt des Eisenoxyds vor sich. Mit Mangandioxyd wurde nach der Formel:

$$2\,NaCl + 2\,MnO_2 = Na_2O,\,Mn_2O_3 + 2\,Cl$$

gearbeitet, gleichfalls mit einem kleinen Ueberschusse von Natriumchlorid. Nach der Ueberführung des Manganoxydnatrons durch Kochen mit Wasser in Manganhydroxyd und Aetznatron wurde das Manganhydroxyd von der Aetznatronlösung abfiltrirt, um wieder oxydirt und weiter verwendet zu werden. — Kobaltoxyd und Nickeloxyd geben zwar schwerer die dem Natriumferrit entsprechenden Natriumoxydverbindungen, wenigstens treiben sie aus der Soda bei Rothglut noch nicht Kohlensäure aus; es müssen jedoch bei dem vorliegenden Processe solche Oxydverbindungen des Natrons entstanden sein, sonst liesse sich die Entwickelung von Chlor bei der Elektrolyse von Kobaltoxyd- und Nickeloxydnatriumchloridmischungen nicht erklären und auch nicht die Bildung von Natriumhydroxyd beim Kochen der elektrolytischen Schmelzproducte mit Wasser. — Während der Elektrolyse hat das ausgeschiedene Metall einen sehr geringen Leitungswiderstand und der Strom geht leichter durch das Metall als durch die Mischung. Man hat deshalb die Mischung öfter aufzulockern und wieder einzudrücken. Da bei dieser Elektrolyse $^1/_4$ des zugesetzten Oxyds seinen Sauerstoff an das Natrium des Natriumchlorids abgeben muss und zu Metall reducirt wird, so wurde statt des zu reducirenden Eisenoxyds ein anderes Oxydationsmittel zugesetzt, und als solche Oxydationsmittel haben sich bei der Ferriterzeugung wie bei der Silicatbildung Sulfate bewährt, welche dabei ihren Schwefel als Schwefelchlorür oder andere verwerthbare Schwefelverbindungen abgeben.

Der elektrolytische Zersetzungsapparat mit rotirendem Innenbehälter der Commercial Development Corporation (D. R. P. Nr. 117 971) ist dadurch gekennzeichnet, dass der in die Quecksilberkathode *k* (Fig. 192) eintauchende Innenbehälter *c* durch eine poröse Scheidewand *e* in zwei über einander liegende Räume getheilt ist. Unter der Mitte des oberen, zur Aufnahme einer auflösbaren Anode (Kupferanode *j*) dienenden Raumes ist ein hiermit in Verbindung stehendes Aufnahmegefäss *f* für die ausgeschiedenen Unreinigkeiten in dem Aussenbehälter angeordnet, an welches Gefäss die Scheidewand in geneigter Lage sich anschliesst.

Fig. 192.



Elektrolytische Zerlegung von geschmolzenen Chloralkalien. Nach A. Fischer (Z. Elektr. 7, 349) wird die geringe Ausbeute bei der Elektrolyse von Kochsalz besonders durch die Strömung, welche die an der Anode aufsteigenden Chlorbläschen hervorrufen, ver-

anlasst. Sie wird Ursache, dass die Flüssigkeit sich unten zu der Anode hin, oben von ihr weg bewegt. Die entstehenden Natriumtheilchen entfernen sich deshalb unten von der Kathode, um oben zu ihr hin zurückzukehren. Um sie zu sammeln, wurde auf der Kathode eine aus Kupfer hergestellte, unten offene Schutzglocke angebracht. Sie wirkte aber als Zwischenelektrode, wenn nicht ihr unterer Rand durch erstarrte Schmelze oder Marmorplatten isolirt wurde. Besser war die Verwendung wagrechter, in einem Blechkasten befindlicher Elektroden, von denen die Kathode hohl ist und zugleich das Abflussrohr für das Natrium bildet. Sie durchsetzt einen aus Marmorplatten zusammengesetzten Kühlkasten. Zwischen beiden Elektroden ist eine ebenfalls aus Marmorplatten hergestellte, einen Kühlkörper umschliessende Scheidebrücke angeordnet, unter welcher sich die elektrisch erhitzte Schmelze befindet, welcher da, wo sich der Schmelzsumpf befindet, etwas Chlorkalium zugefügt wird.

Anodenkohle bei der Alkalichloridelektrolyse. Nach F. Förster (Z. angew. 1901, 347) hat sich eine besondere Industrie entwickelt, welche gut leitende, aus möglichst reiner Kohle bestehende Anoden künstlich in beliebigen Formen darstellt und vornehmlich in Nürnberg, sowie in vielen elektrochemisch arbeitenden Fabriken ihren Sitz hat. Man benutzt fein vertheilte Retortenkohle, Koks oder Russ, rührt diese mit Theer an, formt die Masse unter starkem Druck und brennt sie bei möglichst hoher Temperatur. Die so erhaltenen Kohlen sind von mannigfachster mechanischer Beschaffenheit, bald weicher, bald so hart, dass sie auch den besten Werkzeugen sehr starken Widerstand bieten. Falls die Verkohlung der theerigen Bestandtheile möglichst vollkommen war, können sie chemisch insofern wenigstens als identisch gelten, als sie stets aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Es gelingt auch, künstlichen Graphit zu erzeugen, wenn man ein Gemenge, welches in gewöhnlichen Ofenfeuerungen zu amorpher Kohle verkokt, zumal bei Gegenwart kleiner Mengen von Metalloxyden, im elektrischen Ofen erhitzt. — Bei den durch L. Sprösser ausgeführten Versuchen zeigen die den chemischen Angriff der Kohlen wiedergebenden Zahlen sehr grosse Unterschiede; am besten ist der künstliche Graphit, während manche Kunstkohlen guten Retortenkohlen nicht nachstehen. Neben dem chemischen Angriff beobachtet man stets einen starken mechanischen Zerfall der Kohlen durch Abfallen unveränderter Kohletheilchen; beide Arten der Zerstörung zusammen geben den Gewichtsverlust der Kohlen bei ihrem Gebrauch als Anoden. Der Abfall von Kohletheilchen rührt nicht unmittelbar von der sprengenden Wirkung der an den Kohlen sich entwickelnden Gase her, da eine als Kathode benutzte, also Wasserstoff entwickelnde Kohle nicht zerstört wird, sondern er erstreckt sich nur auf die durch chemische Zerstörung der umliegenden Kohle bereits gelockerten Theilchen. — An den Anodenkohlen wird durch die anodischen Vorgänge Chlor und Sauerstoff entwickelt. Ersteres greift Kohle selbst nicht an, dagegen vermag es auf etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe

chlorirend einzuwirken. Angesichts der hohen Temperatur, bei welcher die Anodenkohlen hergestellt werden, sind es nur seltene und ganz minderwerthige Producte, welche solchem Angriff unterliegen können. Man kann also von dieser Art des Angriffs der Anoden praktisch absehen, und es bleibt nur der Sauerstoff als zerstörende Masse übrig. Der chemische Angriff, den Anodenkohlen bei der Alkalielektrolyse erleiden, ist ein Oxydationsprocess. Das wesentlichste Oxydationsproduct, welches hierbei entsteht, ist Kohlensäure; daneben bilden sich stets erhebliche Mengen der auch sonst bei nasser Oxydation amorpher Kohle auftretenden humusartigen und harzigen Stoffe. Sieht man von den durch sehr geringe Oxydirbarkeit ausgezeichneten Graphiten ab, so ergibt sich, dass die chemische Widerstandskraft der amorphen Anodenkohlen nur wenig wechselt und für ihr so verschiedenes Verhalten bei der Alkalichloridelektrolyse nur in untergeordnetem Maasse bestimmend ist. Die Ursache hierfür müssen wir vielmehr darin erblicken, dass die einzelnen Kohlen in sehr verschiedenem Maasse die Menge des an ihnen bei der Alkalichloridelektrolyse auftretenden Sauerstoffs beeinflussen und zwar in Folge ihrer wechselnden Porosität. Es gibt keine Kohle, welche nicht eine gewisse Porosität besitzt. Es wird sich also stets in der Kohle Elektrolyt befinden. Schliesst man den Strom, in welchem Kohle als Anode dient, so bemerkt man, auch wenn der Elektrolyt aus Schwefelsäure besteht, anfangs an der Kohle keine Gasentwickelung; erst allmählich, von einzelnen Punkten aus sich über die ganze Fläche verbreitend, tritt diese ein, und man sieht deutlich, wie die Gasbläschen dem Innern der Kohle entströmen. Es erstreckt sich also die Elektrolyse in hohem Grade auf den in den Poren eingeschlossenen Elektrolyten. Dadurch unterscheidet sich eine Kohlenanode ganz wesentlich von einer Metallanode. Der Elektrolyt wird nun durch Stromtransport und Diffusion dauernd ins Innere der Kohle geführt, aber offenbar nicht in dem Maasse, dass seine Concentration innerhalb der Kohle dieselbe bleibt wie ausserhalb derselben. Vielmehr werden der Theorie nach bei der Alkalichloridelektrolyse die ihr unmittelbar unterworfenen Theile der Lösung stets eine Verdünnung erfahren. Je grösser nun die in den Poren der Kohle aufgesaugte Menge der Lösung ist, umsomehr wird sich die Elektrolyse auf dieselbe, also auf den verhältnissmässig verdünnten Elektrolyten erstrecken. Je verdünnter aber eine Alkalichloridlösung ist, um so mehr wächst bei gegebener Stromdichte die anodische Sauerstoffentwickelung; daher wird die porösere Kohle bei der Alkalichloridelektrolyse sehr viel stärker angegriffen als die weniger poröse. Je mehr die Poren zu nach aussen führenden Kanälen vereinigt sind, um so besser wird die in ihnen enthaltene Lösung immer wieder etwas vom Elektrolyten aufnehmen können, um so fühlbarer wird sich die Porosität für den Gang der Elektrolyse erweisen. Daher darf man eine Kohle nicht ohne Weiteres durch den Betrag ihres Porenvolumens kennzeichnen wollen, sondern thut gut, die Aufmerksamkeit auf die im chemischen Angriff der Kohlen zu Tage tretende Wirksamkeit der Porosität zu lenken.

Das Glockenverfahren mit Kohlenanode (J. 1900, 377) untersuchte G. Adolph (Z. Elektr. 7, 581). Brachte man in der Kathodenlauge die Alkaliconcentration auf den Betrag, bei welchem mit Platinanoden die Stromausbeute noch 100 Proc. betrug, so erhielt man nicht mehr voll die theoretische Ausbeute, ohne dass aber auch ein durch das Auftreten von unterchloriger Säure sicher erkennbares, die Verluste bedingendes Eindringen von Hydroxylionen in die Anodenlauge stattfand. Ein solches trat nun aber auch noch nicht ein, als im Kathodenraum die Alkaliconcentration immer weiter, schliesslich auf den Werth einer zweifach normalen Kalilauge, gesteigert wurde. Vielmehr bildete sich eine bei Oeffnen des Stromes deutlich sichtbare, die Kathoden- und Anodenlauge scharf trennende Grenzfläche in der Glocke heraus, oberhalb der kein von eingedrungenem Hydroxyl herrührender Hypochloritsauerstoff nachweisbar war. Diese Grenzfläche bewegte sich mit steigender kathodischer Alkalität nur ganz langsam auf die Anode zu. — Die aus der Anodenglocke entweichenden Gase waren schon sehr bald nach Stromschluss nicht mehr wie an Platin nahezu chemisch reines Chlor, sondern enthielten mit der Zeit wachsende Mengen von Sauerstoff und Kohlensäure, welche ihre Entstehung einer Entladung von Hydroxylionen des Wassers in der an Chlorid verarmten, die Poren der Kohle erfüllenden Lauge verdanken. Wenn aber aus dem Wasser OH-Ionen entladen werden, bleiben H-Ionen zurück. Diese befinden sich neben Cl-Ionen in der Lösung, d. h. dieselbe wird sauer durch freie Salzsäure. Da aber die Wasserstoffionen ausserordentlich beweglich sind, so wird schon eine kleine, neben Chlorkalium vorhandene Salzsäuremenge verhältnissmässig sehr stark am Stromtransport theilnehmen und Wasserstoffionen nach dem Kathodenraum hin entsenden. Diese begegnen dem Vortrab der von dort kommenden Hydroxylionen und fangen diese gewissermaassen ab, indem sie mit ihnen Wasser bilden, sich gegenseitig neutralisirend. So kommt die neutrale Grenzfläche zu Stande, und so kommt es auch, dass etwa in dem Maasse, wie an der Kohle Sauerstoff entladen wird und in irgend einer Gestalt, sei es als freier Sauerstoff, als Kohlensäure, oder als Chloratsauerstoff in der Lösung, auftritt, auch die Alkaliausbeute eine Einbusse erleidet. — Da mit fortschreitender Elektrolyse das Alkalichlorid im Anodenraum verbraucht wird, dementsprechend die Sauerstoffentwickelung an der Kohle und damit deren Zerstörung und die Verunreinigung des Chlors ebenso wie die Badspannung wächst, thut man gut, eine constante Chloridconcentration im Anodenraum aufrechtzuerhalten durch continuirlichen Zufluss der Chloridlösung. Dafür will man in gleichem Maasse aus dem Kathodenraum Lauge von gewünschter Alkalität abfliessen lassen. Hierdurch und durch die angewandte Stromstärke sowie durch die zu erzielende Ausbeute ist die Geschwindigkeit der Laugenbewegung gegeben; sie ist verhältnissmässig langsam und stört das Zustandekommen der neutralen Trennungsfläche nicht im geringsten. Adolph hat in einem bei gewöhnlicher Temperatur so durchgeführten Dauerversuch im Laufe einer Woche mit einer Stromstärke von 2 Ampère

und einer Badspannung von 4 Volt 7 *l* einer 80 g KOH im Liter enthaltenden Lauge mit einer Stromausbeute von 82 Proc. dargestellt, während das entweichende Anodengas dauernd 2 Proc. CO_2, 1,5 Proc. O_2 und 96,5 Proc. Cl_2 enthielt. Wir haben also in der That im Glockenverfahren ein dem Diaphragmenprocess in Hinblick auf Ausnutzung des Stromes und des in Betrieb genommenen Salzes sowie hinsichtlich des Dampfverbrauches sehr erheblich überlegenes Verfahren. Dasselbe hängt aber seiner ganzen Eigenart nach gerade mit der Anwendung von Kohlenanoden zusammen, deren Ersatz durch Platiniridum hier ausgeschlossen erscheint.

Die Löslichkeit von Chloralkalien in Aetzalkalien bestimmte F. Winteler (Z. Elektr. 7, 360).

Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit von P. Schoop (D. R. P. Nr. 121 525) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden in parallel und nahe bei einander liegenden, schmalen, langgestreckten Rinnen aus nicht leitendem und widerstandsfähigem Material (Ebonit, Glas u. s. w.) angeordnet sind, zum Zweck, den an dem einen Ende continuirlich zufliessenden Elektrolyten in Form von Flüssigkeitsfäden der Elektrolyse zu unterwerfen. (Vgl. Bleicherei in Bd. 2.)

Die Bestimmung des Chlorates in den elektrolytischen Bleichlaugen beschreibt H. Ditz (Chemzg. 1901, 727).

Säurebeständige Thondiaphragmen liefern Villeroy & Boch in Mettlach, welche sich durch einen sehr geringen elektrischen Widerstand auszeichnen.

Chlor.

Zur Darstellung schwefelsäurefreier Salzsäure wird nach C. Scheuer (D. R. P. Nr. 123 861) unreine Salzsäure in einem geeigneten Destillirgefäss zu einer kochenden Lösung von Chlormagnesium, welche eine derartige Concentration hat, dass sie bei 118 bis 120° siedet, in ununterbrochenem Strom so zufliessen gelassen, dass die Lösung nicht aus dem Kochen kommt. Die Salzsäure destillirt frei von Schwefelsäure und Eisen und mit unverändertem Gehalt an Salzsäure über. Die Zusammensetzung der Chlormagnesiumlösung ändert sich bei diesem Verfahren nur in der Weise, dass ein dem Schwefelsäuregehalt der zugeführten Salzsäure entsprechender Theil des Chlormagnesiums in Bittersalz übergeführt wird. Das Chlor des Chlormagnesiums geht hierbei in Form von reiner Salzsäure in das Destillat mit über und wird so verwerthet. Hat sich der Gehalt der Lösung an Bittersalz mit der Zeit derart erhöht, dass der genannte Siedepunkt der Lösung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann, so wird sie auf Bittersalz verwerthet. Der Arsengehalt der Herd- oder Ofensäure ist bedeutend niedriger als derjenige der Pfannensäure, da das leicht flüchtige Chlorarsen vorwiegend am Anfang der Destillation übergeht. Der

geringe Arsengehalt der Ofensäure ist ohne nennenswerthe Kosten nach bekannten Methoden zu entfernen.

Herstellung reiner Salzsäure. Nach E. de Haën (D. R. P. Nr. 121 886) ist es gelungen ein Verfahren aufzufinden, bei welchem die Verarbeitung der rohen, nach einer der bekannten Methoden von Arsen befreiten Säure auf reine destillirte Säure von der gleichen Stärke wie die Rohsäure nicht mehr wie höchstens 0,50 Mk. für 100 k kostet. Das Verfahren besteht darin, dass man rohe, zuvor von Arsen befreite Salzsäure in ein Bad von siedender verdünnter Schwefelsäure, deren Siedepunkt nur wenig (etwa 10°) über dem der Salzsäure liegt, ununterbrochen einfliessen lässt, und zwar in einer der Menge der abdestillirenden reinen Säure entsprechenden Menge. Es destillirt dann ununterbrochen reine Salzsäure von der gleichen Stärke wie die zufliessende rohe Säure. Man erhält also in einer Operation reine wässerige Salzsäure von derjenigen Concentration, welche die rohe Säure hatte, unter Gleichbleiben der Concentration der benutzten Schwefelsäure. Die Darstellung der reinen Salzsäure erfolgt in bleiernen Gefässen und die Erhitzung des Schwefelsäurebades mittels Dampf von etwa 3 Atm. durch eine bleierne Schlange. Zur Condensation der übergehenden Salzsäure dient eine Thonschlange. Platin- und Thongefässe fallen somit bei diesem Verfahren vollkommen fort. Die Leistungsfähigkeit eines solchen Apparates ist im Vergleich zu seiner Grösse sehr erheblich. Ein bleierner Destillirkessel von etwa 0,5 cbm Inhalt mit zwei Einflussstellen für rohe Säure und vier Kühlschlangen für das Destillat liefert in 24 Stunden 2000 k reine Säure. Die Haltbarkeit des Bleiapparates ist vorzüglich.

Zur Herstellung von Salzsäure und Schwefelnatrium will R. Haack (D. R. P. Nr. 126 601) das bei der Salpetersäurefabrikation abfallende Bisulfat verwenden:

$$NaHSO_4 + NaCl + 2\,C = Na_2S + HCl + 2\,CO_2.$$

Ein Gemisch von 100 k Bisulfat, 50 k Kochsalz und 75 k Kohle (durch den Ueberschuss an Kohle wird die gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, damit sie nicht das Natriumsulfid zersetzte) wird in geschlossener Muffel erhitzt, wobei dieses flüssig wird. Die Reaction beginnt sehr bald und verläuft sehr schnell bei Steigerung der Temperatur auf dunkle Rothglut; in etwa 1 Stunde ist sie beendet.

Die Bildung des Chlorkalkes ist nach H. Ditz (Z. angew. 1901, gef. einges. Sonderabdr.) kein einheitlicher Vorgang, welcher durch eine Reactionsgleichung ausdrückbar ist. Bei niedriger Temperatur treten 2 Mol. $Ca(OH)_2$ mit 1 Mol. Cl_2 in Reaction unter Bildung einer intermediären Verbindung nach der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO\,.\,Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl}\,.\,H_2O + H_2O \text{ (I.)}.$$

Wird die Temperatur nicht erniedrigt, so tritt unter dem Einflusse des bei der Bildung dieser Verbindung frei gewordenen Wassers und bei Fortdauer des Chloreinflusses eine Dissociation derselben ein nach der Gleichung:

$$CaO . Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + H_2O = Ca(OH)_2 + Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O.$$

Das hierbei primär entstehende Kalkhydrat nimmt eine neue Menge Chlor auf gemäss der Gleichung (I.), und bildet sich demnach nach der Gleichung:

$$4\,Ca(OH)_2 + 3\,Cl_2 =$$
$$2\,Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + CaO . Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + H_2O$$

ein Chlorkalk (II.). — Enthält das verwendete Kalkhydrat einen genügenden Ueberschuss von Wasser über die zur Bildung des Monohydrats nöthige Menge, so entsteht durch wieder eintretende Dissociation der intermediären Verbindung und weitere Aufnahme von Chlor nach der Gleichung:

$$8\,Ca(OH)_2 + 7\,Cl_2 =$$
$$6\,Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + CaO . Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + H_2O$$

ein Chlorkalk (III.). — Durch Steigerung des Ueberschusses an Wasser im Kalkhydrate bez. durch Zusatz von verschieden grossen Wassermengen zu dem gebildeten Chlorkalk (III.) ist es möglich, in Fortsetzung dieses Vorgangs die höherprocentigen Chlorkalktypen zu erzeugen, und gelingt es also Chlorkalke herzustellen, die mit Berücksichtigung der vorhandenen Verunreinigungen einen theoretischen Gehalt an bleichendem Chlor von 32,39, 41,81, 45,60, 47,32, 48,13, 48,74 Proc. und dementsprechend einen Gehalt an in Form der Verbindung

$$CaO . Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O$$

vorhandenem, nicht chlorirtem CaO von 25,58, 11,00, 5,15, 2,49, 1,23, 0,61 Proc. aufweisen. Abgesehen von dem nothwendigen Ueberschusse an Wasser bei den höheren Gliedern der Reihe entstehen die verschiedenen Chlorkalktypen nach der allgemeinen Gleichung:

$$2\,nCa(OH)_2 + (2\,n-1)Cl_2 =$$
$$(2\,n-2)Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + CaO . Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} . H_2O + H_2O$$

wobei $n = 1, 2, 2^2, 2^3$ u. s. w.

Salpetersäure, Nitrate und Nitrite.

Freies Jod in Chilisalpeter. F. W. Dafert und A. Halla (Z. landw. Vers. Oesterr. 1901, Sonderabdr.) erhielten eine Probe Salpeter, welche mit einer dünnen Schicht Jod bedeckt war. Die Analyse ergab:

$NaNO_3$	86,82
KNO_3	6,85
Na_2SO_4	1,14
$NaCl$	0,97
$MgCl_2$	0,49
$KClO_4$	0,31
KJO_3	0,04
Wasser	3,04
Unlöslich	0,27
	99,93

Zum Reinigen des Chilisalpeters von Kaliumperchlorat wird nach Fölsch & Cp. (D. R. P. Nr. 125 206) von 1000 k Salpeter mit höchstens 1 Proc. Perchlorat etwa 1 cbm Mutterlauge aus den Krystallisirpfannen bei 20° abgelassen. Sobald sich im raffinirten Salpeter Kaliumperchlorat nachweisen lässt, ist die bei 20° abgelaufene Mutterlauge mit Kaliumperchlorat gesättigt. Ehe nun neue Mengen Rohsalpeter verarbeitet werden, wird die Menge von Kaliumperchlorat befreit. Im zu verarbeitenden Chilisalpeter wird das Gewicht des Kaliumperchlorats bestimmt. Auf gefundene je 10 k Kaliumperchlorat wird 1 cbm der bei 20° abgelassenen Mutterlauge auf 0° abgekühlt. Die dadurch abgeschiedene Salzmenge besteht aus Natronsalpeter und Kaliumperchlorat, und zwar fallen aus 1 cbm 160 k Salz aus: 150 k Natriumnitrat und 10 k Kaliumperchlorat. Die von diesem Salzgemenge getrennte Mutterlauge wird nun mit der etwa restirenden vereinigt. In diesem Gemisch wird die gewogene Menge Chilisalpeter heiss aufgelöst und umkrystallisirt. Die Lauge wird wieder bei 20° abgelassen, der zu verarbeitende Salpeter untersucht und so fort, bis die Mutterlauge mit Chlornatrium gesättigt, zum Eindampfen reif ist und durch neue Mutterlauge ersetzt werden muss. Die durch die Abkühlung erhaltene Salzmenge wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen (160 k mit etwa 2 hl). Während das Natriumnitrat vollständig in Lösung geht, löst sich nur wenig Kaliumperchlorat. Der grössere Theil des Perchlorats, etwa $^2/_3$, bleibt in Form eines feinen Mehls zurück, welches, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, ein technisch reines Product ergibt. Die durch das Auflösen des Salzgemenges erhaltene Lauge ist gesättigt mit Natriumnitrat und Kaliumperchlorat, enthält dagegen nur geringe Mengen Chlornatrium und tritt an Stelle nicht mehr verwendbarer, mit Chlornatrium gesättigter Lauge, nachdem dem Perchloratgehalt des Rohsalpeters entsprechend die nöthigen Cubikmeter davon auf 0° abgekühlt worden sind. — Es sind z. B. 100 hk Chilisalpeter mit 0,75 Proc. Kaliumperchlorat zu raffiniren. Von den dazu nöthigen 10 cbm Mutterlauge werden 7,5 cbm auf 0° abgekühlt und dann nach Trennung von dem abgeschiedenen Salz mit den restirenden 2,5 cbm vereinigt, und hierauf die 100 hk Rohsalpeter damit umkrystallisirt. Aus dem Salzgemenge, das durch die Abkühlung erhalten wird, erhält man etwa 1,5 cbm frischer Lauge und etwa 50 k Kaliumperchlorat.

Zur Darstellung von Nitriten leiten Gebr. Flick (D. R. P. Nr. 117 289) möglichst luftfreie schweflige Säure über ein bis nahe zur Sinterung erhitztes Gemenge von Nitrat und dem Oxyd bez. Hydrat oder Carbonat eines Alkali oder Erdalkali. Das Verfahren wird im Grossen in der Weise ausgeführt, dass man auf beliebige Art den Salpeter und den Kalk auf das Innigste mischt. Am besten wird dies dadurch erreicht, dass man den Aetzkalk mit einer Nitratlösung ablöscht. Es werden demzufolge z. B. 160 k Aetzkalk mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 200 k Natronsalpeter abgelöscht, dieses Gemenge wird dann unter Ueberleiten von luftfreier schwefliger Säure in geeigneten Apparaten so lange bis etwa zur beginnenden Sinterung erhitzt, bis alles Nitrat in Nitrit umgewandelt ist. Das Reactionsproduct wird mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lösung des Nitrits vom unlöslichen Gyps abfiltrirt. Das Filtrat wird durch Eindampfen und Krystallisiren auf reines Natriumnitrit verarbeitet.

Die Salpetersäureapparate von Guttmann-Rohrmann und F. Valentiner bespricht O. Guttmann (Z. angew. 1901, 413). Darnach ist die Arbeitszeit bei beiden Apparaten gleich und in beiden Apparaten wird eine nahezu theoretische Ausbeute erzielt. In Valentiner's Apparat werden an 5 Stellen Säuren von 6 bis 7 verschiedenen Stärken und Untersalpetersäure-Gehalten abgezogen, die durch eine besondere Mischvorrichtung auf einen einzigen Gehalt gebracht werden müssen. In Guttmann-Rohrmann's Apparat erzielt man direct nur eine Säuregattung von niedrigem Untersalpetersäure-Gehalte. Wird alle Säure des Valentiner-Apparates zusammengemischt, so ist sie von ungleich geringerer Stärke als in Guttmann-Rohrmann's Apparat. Bei Verwendung $92^1/_2$proc. Schwefelsäure und $95^1/_2$proc. Salpeter, also bei 12,86 k Wasser auf 100 k Salpeter, wurden in der Regierungsfabrik von Angoulême nur $77^1/_2$ Proc. des Gesammtergebnisses als Säure von 47° B. (87,15 Proc. HNO_3) erzielt, die restlichen $22^1/_2$ Proc. hatten durchschnittlich nur 30,2° B. (42,10 Proc. HNO_3). Dagegen wurde als Jahresdurchschnitt einer grossen Regierungsfabrik bei 96proc. Salpeter und Verwendung von Abfallsäure, also bei 10,70 Proc. Wasser auf 100 k Salpeter, im Guttmann-Rohrmann'schen Apparate die gesammte Ausbeute, also 100 Proc., in einer Stärke von 48,2° B. ($96^1/_2$ Proc. HNO_3) erzielt. Auch nicht 1 k Säure von geringerer Stärke wurde producirt. — Um in Valentiner's Apparat das Gesammtergebniss als höchstconcentrirte Säure zu erhalten, wird empfohlen, die 48°igen Säuren gesondert aufzufangen, und die schwachen Säuren unter neuerlichem Zusatze stärkster Schwefelsäure wieder zu destilliren. Auch nach einer solchen Neudestillation wurden im Valentiner-Apparate nur 83 Proc. des Ganzen als Säure von 48,1° B. (93,7 Proc. HNO_3) gewonnen, der Rest hatte nur 32,2° B. (39,16 Proc. HNO_3). — Arbeitet man auf ein Totalergebniss an schwacher Säure, so ist der Vergleich ebenso ungünstig. In Plagwitz verwendete man in Valentiner's Apparat Schwefelsäure von 81,79 Proc. H_2SO_4 und erzielte nur eine

Gesammt-Salpetersäure von 66,95 Proc. HNO_3. In Guttmann-Rohrmann's Apparat gibt Schwefelsäure von nur 79,36 Proc. H_2SO_4 eine Gesammtsalpetersäure von 69,80 HNO_3. Um sonach in Valentiner's Apparat gleich starke Salpetersäure zu erzeugen wie in Guttmann-Rohrmann's Apparat, muss man Schwefelsäure von viel grösserer Stärke verwenden. — Mit Valentiner's Apparat wird man sonach stets eine grosse Menge schwacher Säuren erzielen und kann auf ausschliessliche Erzeugung von Säure höchster Concentration nicht rechnen, bei Guttmann-Rohrmann's Apparat aber ausschliesslich auf den Umständen entsprechende stärkste Säure. Der Untersalpetersäure-Gehalt der Gesammtsäure aus Valentiner's Apparat ist nicht geringer, sondern eher doppelt so gross, als in Guttmann-Rohrmann's Apparat. — In Guttmann-Rohrmann's Apparat wird Wasser entfernt, und die Säure fällt stärker aus; in Valentiner's Apparat wird Wasser erzeugt und die Säure verdünnt. In ersterem wurden von dem im Salpeter und der Schwefelsäure enthaltenen Wasser 73 Proc. entfernt, in letzterem mindestens 89 Proc. durch Zersetzung der Salpetersäure mehr erzeugt. Diese Thatsache ist ein deutlicher Beweis für die Behauptung, dass ein Theil des Wassers mit dem Chlor durch das System hindurch und aus dem Apparate hinaus verjagt wird. — Die in Guttmann-Rohrmann's Apparat erzeugte Säure enthält keine Spur von Chlor, die im Valentiner-Apparate enthält es stets, weil es nur zum geringen Theile entweichen kann. Bei Herstellung stärkster Säure benöthigt Guttmann-Rohrmann's Apparat nur 16,7 k Kohle per 100 k Salpeter gegen 20 k in Valentiner's Apparat ohne die Pumpe, und 33 k mit derselben. Die Anzahl der Arbeiter für eine grössere Anlage ist beim Valentiner-Apparate wahrscheinlich doppelt so gross als bei dem von Guttmann-Rohrmann von gleicher Production. Valentiner's Apparat benöthigt bei gleicher Production $2^1/_4$mal so viel Gebäude-Oberfläche als Guttmann-Rohrmann's Apparat. Die Instandhaltung des Valentiner-Apparates wird durch die Reparaturen an der Pumpe vertheuert.

Salpetersäure nach R. Hasenclever s. Apparate.

Sprengstoffe.

Zur Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitrat-Gemisches für Sprengstoffe löst man nach J. V. Skoglund (D. R. P. Nr. 127 187) etwa äquivalente Mengen von käuflichem Natriumnitrat und Ammoniumsulfat in Wasser und rührt die Mischung gut durch. Die in diesen Salzen enthaltenen Verunreinigungen setzen sich zu Boden, und die klare, oben schwimmende Lösung wird durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Je verdünnter die Lösung war, um so reiner sind die entstehenden Krystalle von Glaubersalz, und um so geringer ist in Folge dessen der Verlust an salpetersauren Salzen. Man fügt nun der Mutterlauge eine Lösung eines Salzes hinzu, dessen

Base (z. B. Calciumnitrat) Schwefelsäure niederschlägt. Am zweckmässigsten verwendet man von dem Salz eine den in der Lösung befindlichen Sulfaten äquivalente Menge; man kann aber auch eine geringere Menge als der niederzuschlagenden Schwefelsäuremenge entspricht, in Anwendung bringen. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und verdampft die überstehende klare Flüssigkeit bis zur Trockne.

Geschwefelte Chlorat- bez. Perchloratsprengstoffe. Nach E. A. G. Street (D. R. P. Nr. 118102) hat sich gezeigt, dass die nach Pat. 39171 benutzten Oele zwar organische Nitrokörper ohne Zuhilfenahme von Wärme lösen, dass sie dieselben aber schon in der Kälte und sehr rasch in der Wärme reduciren. Aus diesem Grunde sind die gemäss Pat. 39171 hergestellten Oele nicht zur Herstellung von Sprengstoffen gemäss Pat. 100522 und 100523 geeignet. Dieser Uebelstand wird dadurch beseitigt, dass man die mit den Chloraten zu mischenden festen Nitroproducte bez. Azoproducte in solchen Oelen löst, welche durch Erhitzen mit Schwefel auf 140 oder etwa 180° gewonnen werden. Die auf diese Weise hergestellten Oele sollen auch in der Wärme nicht zersetzend auf die Nitrokörper einwirken.

Verfahren zur Erhöhung der Wettersicherheit und (oder) Leistung von Sicherheitssprengstoffen, bestehend aus Ammoniaksalpeter als Hauptsauerstoffträger in Verbindung mit einfachen Kohlenwasserstoffen oder Substitutionsproducten derselben oder sonstigen Kohlenstoffträgern, wie Harze u. s. w., welche einzeln und (oder) im betreffenden Mischungsverhältniss geprüft einen Schmelzpunkt von nicht unter 45° besitzen, ist nach F. Volpert (D. R. P. Nr. 119466) dadurch gekennzeichnet, dass die Sprengstoffe einer hydraulischen oder ihr gleichkommenden Pressung mit nachfolgender Zerkleinerung bez. Körnung mit oder ohne Polirung des erzielten Korns unterworfen werden. Stärkere und geringere Pressung, gröbere und feinere Körnung geben hierbei Mittel an die Hand, an sich die Höhe der Sicherheit, und zwar für die verschiedenen, zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen benutzten schmelzbaren Kohlenstoffträger zu regeln. Der reine Kohlenwasserstoff erfordert z. B. eine stärkere Pressung als der Nitro- oder Nitrohalogenkohlenwasserstoff.

Herstellung eines Sicherheitssprengstoffes der Westfälisch-Anhaltischen-Sprengstoff-Act.-Ges. (D. R. P. Nr. 123614). Durch Pat. 112067 ist ein Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen von hoher Sicherheit geschützt, welches darin besteht, dass neben Ammoniumnitrat und Harz ein niedriger Procentsatz Kalisalpeter verwendet wird. Es hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung der Wettersicherheit bei Sprengstoffen aus Ammoniumnitrat und Harzen ohne Verminderung der Brisanz auch dadurch erreicht werden kann, dass ein geringer Theil des Ammoniumnitrates durch Natrium- oder Baryumnitrat ersetzt wird. Als Beispiel der Zusammensetzung eines derartigen Sprengstoffes seien die folgenden Mischungsverhältnisse an-

gegeben: 91 Proc. Ammonsalpeter, 5 Proc. Harz, 4 Proc. Natron- oder Barytsalpeter.

Herstellung von Chloratsprengstoffen. E. A. G. Street (D. R. P. Nr. 117 051) will Salpetersäureester (Nitroglycerin und Nitrocellulosen, sowie aromatische Salze, wie insbesondere Anilinpikrat) für die Bereitung von Chloratsprengstoffen nutzbar machen. Diese Salpetersäureester sind in Oel völlig unlöslich, Anilinpikrat nur wenig löslich. Es wird nun die Lösung indirect herbeigeführt, d. h. durch Vermittelung von Stoffen, welche Nitroglycerin und Nitrocellulose bez. Anilinpikrat lösen und selbst in Oel löslich sind. Als solche Lösungsvermittler können aromatische Nitro- und Azoderivate dienen, von denen in erster Linie in Betracht kommen Nitronaphtalin und Nitrobenzol. Nitroglycerin und Mononitronaphtalin sind bei der Schmelztemperatur des letzteren in allen Verhältnissen mischbar; übersteigt der Zusatz des Nitronaphtalins ein gewisses Verhältniss, so krystallisirt der Ueberschuss bei der Abkühlung aus. Giesst man zu der Lösung von Mononitronaphtalin in Nitroglycerin Oel, so löst sich letzteres; ebenso löst sich eine gewisse Menge Nitroglycerin in einer öligen Nitronaphtalinlösung. Beide Producte verhalten sich vollkommen inexplosibel gegen Schlag. In einer 70 bis 80° heissen Lösung von 100 g Nitronaphtalin in 50 g Ricinusöl kann man 100 g Nitroglycerin lösen; bei der Abkühlung wird die Masse durch Abscheidung einer geringen Menge Nitronaphtalin teigig, vom Oel und Nitroglycerin scheidet sich dagegen nichts aus. Um 100 g Nitroglycerin in 100 g Oel zu lösen, sind 150 g Nitronaphtalin erforderlich; man erwärmt, wie immer, auf 70 bis 80°; bei der Abkühlung findet keine weitere Entmischung als eine geringe, die Masse teigig gestaltende Ausscheidung von Nitronaphtalin statt. In der Wärme, bei 70 bis 80°, ist die Löslichkeit erheblicher und genügt zur Lösung von 100 g Nitroglycerin in 100 g Oel der Zusatz von 100 g Nitronaphtalin. Unter den gleichen Verhältnissen kann man mit Hilfe von 60 g Nitronaphtalin in 100 g Nitroglycerin Oel in Menge von 50 g in Lösung bringen. Mischt man mit den obigen Producten unter Aufrechterhaltung der Temperatur, d. h. also während sie noch flüssig sind, gepulvertes Alkalichlorat oder Perchlorat, so findet bei der Abkühlung ebenfalls keine Ausscheidung statt, sondern es ergibt sich eine durchaus homogene Mischung. Beispiele:

1.	Nitronaphtalin	500 g
	Nitroglycerin	400
	Ricinusöl	100
	Kaliumchlorat	2400
2.	Nitronaphtalin	110
	Nitroglycerin	50
	Ricinusöl	60
	Kaliumchlorat	780

Wie Nitroglycerin ist auch die Dinitrocellulose in pflanzlichen und thierischen Oelen unlöslich, dagegen löslich in Nitronaphtalin, welches sie bei seiner Schmelztemperatur gelatinirt. Die in dieser gelatinirbare Menge Dinitrocellulose ist indess verhältnissmässig schwach; schon bei

Anwendung von 6 bis 8 Proc. erhält man selbst bei 80° eine sehr steife Masse, welche beim Abkühlen fest wird. Nimmt man z. B. eine auf dem Wasserbade bewirkte Lösung von 1 g Dinitrocellulose in 20 g Dinitronaphtalin, so kann man in derselben unter Rühren in der Wärme 5 bis 7 g Oel lösen; die Mischung vollzieht sich allmählich zu einer völlig homogenen Masse. Bei Anwendung eines mechanischen Rührers und Zugiessen des Oeles in kleinen Posten lässt sich der Oelzusatz noch steigern, ohne die Gleichartigkeit der Masse zu schädigen. Wendet man umgekehrt eine ölige Nitronaphtalinlösung an, so beginnt die Gelatinirung, wenn die Lösung auf 10 g Oel 30 g Nitronaphtalin enthält, vollzieht sich aber langsam; etwas schneller verläuft die Gelatinirung bei einer Lösung von 35 g Nitronaphtalin in der gleichen Oelmenge. Die Trinitrocellulose wird durch das Nitronaphtalin des Handels ebenfalls, obschon viel langsamer als die Dinitrocellulose, gelatinirt; die Gelatinirung in obiger Nitronaphtalinlösung ist unter gleichen Bedingungen wie oben erreichbar, nur mit etwas langsamerem Verlauf. Beispiel:

Nitronaphtalin	120 g
Ricinusöl	80
Dinitrocellulose	10
Kaliumchlorat	800

Wie Nitronaphtalin kann auch Nitrobenzol die Lösung von Oel in Nitroglycerin vermitteln. Nitroglycerin und Nitrobenzol sind in allen Verhältnissen mischbar; das Gemisch aus gleichen Theilen detonirt nicht mehr unter Schlag. Eine Lösung von 100 g Nitrobenzol in 100 g Ricinusöl löst leicht 100 g Nitroglycerin. Eine Lösung von 300 g Nitrobenzol in 100 g Ricinusöl vermag 400 g Nitroglycerin zu lösen. — Die erhaltenen Producte lassen indess wegen ihrer grossen Flüssigkeit nicht eine unmittelbare Vermischung mit dem Chlorat zu, indem sie zu leicht ausschwitzen würden. Man muss daher zu Verdickungsmitteln greifen, als welche sich empfehlen: sehr fein zertheilte Cellulose, wie fein gepulvertes Papierzeug, feste Nitroderivate, insbesondere aber die Dinitrocellulose, indem dieselbe in Nitrobenzol sich leichter als wie in Nitroglycerin gelatinirt, und zwar in der Kälte. Der Oelzusatz übt keine erheblich beeinträchtigende Wirkung aus: man kann 1 g Collodiumwolle ebensowohl in einer Lösung von 15 g Nitrobenzol in 5 g Oel, wie in einer Lösung von 10 g des ersteren in 10 g des letzteren lösen. Dergleichen Nitrocelluloselösungen bilden gegen Schlag unempfindliche gummiähnliche Massen; sie lassen sich mit Chlorat leicht zu durchaus homogenen Mischungen vereinigen. Beispiele:

1.	Kaliumchlorat	800 g
	Nitrobenzol	150
	Ricinusöl	50
	Collodiumwolle	10
2.	Kaliumchlorat	800
	Nitrobenzol	100
	Ricinusöl	100
	Collodiumwolle	10

3.	Kaliumchlorat	720 g
	Nitronaphtalin	80
	Nitrobenzol	90
	Collodiumwolle	30
	Ricinusöl	10

Ausser dem Nitronaphtalin sind noch eine Anzahl von aromatischen Nitro- und Azoderivaten durch ihre Löslichkeit in Nitroglycerin geeignet, die Einführung von Oel zu vermitteln, z. B. Dinitrobenzol, Azobenzol, Nitranilin u. dgl. Beispiele:

1.	Dinitrobenzol	50 g
	Nitroglycerin	40
	Ricinusöl	240
	Kaliumchlorat	10
2.	Nitranilin	40
	Nitroglycerin	40
	Ricinusöl	20
	Kaliumchlorat	240
3.	Azobenzol	50
	Nitroglycerin	40
	Ricinusöl	10
	Kaliumchlorat	240

Auch in diese Compositionen lässt sich eine gewisse Menge Schiessbaumwolle einführen, indem deren Löslichkeit in Nitroglycerin durch die Gegenwart des Dinitrobenzols und Oeles nicht, durch Azobenzol bez. Nitranilin nur wenig beeinträchtigt wird. Beispiel:

Dinitrobenzol	50 g
Nitroglycerin	50
Collodiumwolle	10
Ricinusöl	10
Kaliumchlorat	240

Chloratsprengstoffe. Nach J. Bonnet (D. R. P. Nr. 124 237) wurde gefunden, dass die aromatischen Nitrokörper, die Azokörper, die Mischungen von Pikrinsäure mit anderen Nitro- und mit Azokörpern in den freien Fettsäuren oder ihren Gemischen löslich sind; man hat so Mischungen darstellen können, deren Schmelzpunkt höher ist als der derjenigen Substanzen, welche durch die Auflösung derselben Derivate in den Oelen oder Fetten, in welchen diese Fettsäuren als Ester des Glycerins enthalten sind, in der Wärme erhalten werden. Wenn man nach folgendem Verfahren einen Sauerstoff leicht abgebenden Körper, wie die Chlorate oder Perchlorate, allein oder vermischt in diese heisse Lösung einhüllt, so kann man nach dem Erkalten der Masse Explosivstoffe erhalten, welche besonders brauchbar für die warmen Länder sind, weil sie in Folge der Erhöhung des Schmelzpunktes der umhüllenden Substanz nur sehr wenig wieder erweichen. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass es genügt, um den Schmelzpunkt der Producte, welche durch die Auflösung der erwähnten Derivate in den Oelen oder Fetten erhalten werden, zu erhöhen, eine grössere oder kleinere Menge freier Fettsäure den besagten Oelen oder Fetten zuzuführen. — Um diese

Sprengstoffe herzustellen, schmilzt man die Fettsäure, oder das Gemisch der Fettsäuren, oder das Gemisch von Säure und Fettkörpern, fügt darauf die aromatischen Nitro- und Azokörper, die Mischungen von Pikrinsäure mit Nitro- und Azoderivaten (Pikronitro- bez. Pikroazoderivate) allein oder in Mischung zu, und erhitzt so lange, bis alles aufgelöst ist. Wenn die Auflösung einmal beendet ist, fügt man in der Wärme allmählich den Sauerstoffträger, wie Chlorat oder Perchlorat, hinzu, indem man fortwährend umrührt, um ihn so viel wie möglich gleichmässig zu vertheilen und um eine homogene Masse zu erhalten, welche man dann erkalten lässt. Gute Resultate sollen ergeben:

1.	Freie Fettsäure (Stearinsäure)		12 Th.
	Dinitrobenzol		8
	Kaliumchlorat		80
2.	Palmitinsäure		6
	Oel oder Fett		2
	Pikronitroderivat	Nitronaphtalin	10
		Pikrinsäure	2
	Ammoniumperchlorat		80

Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen von Ch. Girard (D. R. P. Nr. 119593) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffträger, der aus einem Chlorat, Perchlorat, Nitrat oder Gemisch derselben bestehen kann, in ein festgemachtes Oel eingehüllt wird, welches in bekannter Weise durch in der Wärme bewirkte Lösung einer vollständig getrockneten Seife in gewöhnlichem Oel erhalten wird, wobei der verbrennliche Bestandtheil des Sprengstoffes entweder aus dem festen Oel allein oder einer Lösung von Nitroderivaten, Azoderivaten, Nitroäthern oder einem Gemisch derselben in genanntem Oel, oder aus Nitroderivaten, Azoderivaten, Nitroäthern u. s. w. oder Gemischen derselben, welche mit dem festen Oele nur durchfeuchtet sind, besteht. — Die zu benutzende Seife besteht am zweckmässigsten in Kali- oder Natronseife, welche mit pflanzlichem oder thierischem Oel hergestellt ist, aber auch in einer Harzseife bestehen kann. Die Seife muss zunächst bei 120 bis 130° getrocknet werden, um möglichst alle Feuchtigkeit auszutreiben. Die so getrocknete Seife wird dann in Menge von 10 bis 15 Proc. zum Oel gegeben, die Masse gerührt und 2 bis 3 Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt. Die Seife geht vollständig in Lösung. Wird es erforderlich, zu filtriren, so führt man die Filtration bei der Schmelzungstemperatur des festgemachten Oeles aus; dieselbe hängt ab von der Art des Oeles; bei Ricinusöl beträgt sie z. B. 105 bis 115°. Beispiele:

1.	Kaliumchlorat	80
	festgemachtes Oel	20
2.	Ammoniumperchlorat	80
	festgemachtes Oel	20
3.	Kaliumchlorat	80
	Nitronaphtalin	6
	festgemachtes Oel	14

4.	Kaliumperchlorat	75
	festgemachtes Oel	16
	Nitronaphtalin	4
	Kaliumpikrat	2

Zur Herstellung eines rauchlosen Schiesspulvers wird nach J. B. Bernadou (D. R. P. Nr. 125 100) Nitrocellulose in Aether bei einer Temperatur von annähernd 0° gelöst. Die Nitrocellulose geht bei dieser Temperatur in dem Aether in Lösung und bildet eine teigige, breiartige Masse. Die Nitrocellulose, einmal in diesen Zustand gebracht, kehrt nicht wieder in ihre ursprüngliche Form zurück, sondern bildet ein Colloid, welches, wenn getrocknet, als Schiesspulver oder als Bindemittel bei der Herstellung von Schiesspulvern, die andere Stoffe enthalten, verwendet werden kann. Die Eigenschaft, sich in der Kälte in Aether aufzulösen, haben alle Formen von löslicher Nitrocellulose gemeinsam; unter löslichen Nitrocellulosen werden hier diejenigen Nitrocellulosen verstanden, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in einer Mischung von ungefähr 2 Th. Aethyläther und 1 Th. Aethylalkohol lösen. Durch mechanisches Umrühren kann die Herstellung der breiartigen Masse aus löslicher Nitrocellulose und Aether in der Kälte noch wesentlich erhöht werden. Man gibt den Aether und die lösliche Nitrocellulose in einem geschlossenen Gefäss zusammen und lässt sie durch einen Rührer gehörig durcharbeiten; hierbei lässt sich eine wesentliche Ersparniss an Aether erzielen. Einzelne Arten der Nitrocellulose leisten bei der Gelatinirung mehr Widerstand. In solchen Fällen wird das Verfahren durch die Hinzufügung einer kleinen Menge Alkohol (bis zu 5 Proc.) wesentlich erleichtert.

Verfahren zur Darstellung eines für die Fabrikation von rauchlosem Schiesspulver geeigneten Colloids von J. B. Bernadou (D. R. P. Nr. 127 143) ist dadurch gekennzeichnet, dass unlösliche Nitrocellulose — etwa von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_8(NO_2)_6$ — mit Aether gemischt und einer unterhalb des Gefrierpunktes von Aethylalkohol von 95 Proc. liegenden Temperatur ausgesetzt wird. Das Verhalten der unlöslichen Nitrocellulose kann veranschaulicht werden, wenn man einige Milligramm einer Varietät von unlöslicher Nitrocellulose, z. B. noch nicht breiförmige Schiessbaumwolle, in ein Probirröhrchen thut, darauf ungefähr 10 bis 15 cc Aethyläther giesst, das Röhrchen dicht verkorkt und in ein Bad flüssiger Luft taucht. Lässt man das Röhrchen genügend lange in der flüssigen Luft, nimmt es dann heraus und lässt seine Temperatur in der freien Luft allmählich steigen, so wird man finden, dass die Baumwolle ihre faserige Structur verloren hat und dass sie sich in einen gelatinösen Körper oder, wenn der Aether stark im Ueberschuss vorhanden war, in eine syrupartige Flüssigkeit umgewandelt hat.

Rauchschwaches Schiesspulver. Nach K. Pflug (D.R.P. Nr. 125 098) bringt man Nitrocellulose mit dem Dinitronaphtalin zusammen in eine gut verschliessbare Knetmaschine, setzt das Gelatinirungs-

mittel (Aceton, Aetheralkohol, Essigäther) zu, lässt die Masse einige Zeit stehen und knetet sie dann tüchtig durch. Soll das Pulver auch Nitroglycerin enthalten, so wird dieses der Masse zugesetzt, ehe das Gelatinirungsmittel hinzukommt. Die gut geknetete Masse kann entweder durch erwärmte Walzen getrieben und zu Platten gewalzt und in Blättchen oder Würfel geschnitten, oder aber durch Pressen zu Röhren oder Stäben geformt und geschnitten werden.

1. Pulver ohne Nitroglycerin.

a)	Nitrocellulose	85 Proc.	Dinitronaphtalin	15 Proc.
b)	„	90 „	„	10 „
c)	„	95 „	„	5 „

2. Pulver mit Nitroglycerin.

a)	Nitrocellulose	45 Proc.	Dinitronaphtalin	25 Proc.	Nitroglycerin	30 Proc.
b)	„	50 „	„	15 „	„	35 „

Verfahren zur Verlangsamung der Zündgeschwindigkeit von körnigem, gelatinirtem, Nitrocellulose enthaltendem Schiesspulver von F. W. Jones (D. R. P. Nr. 120 201) besteht darin, dass man die Körner des Pulvers mit einem fein zertheilten, festen, nicht explodirenden, aber brennbaren Nitrokohlenwasserstoff von hohem Schmelzpunkt, welcher im geschmolzenen Zustand ein Lösungsmittel für Nitrocellulose ist, z. B. Dinitrotoluol, mischt, das Gemisch in einem Gefäss so lange bewegt, bis der Nitrokohlenwasserstoff jedes Korn in Gestalt einer dünnen, dichten anhaftenden Schale umhüllt hat, worauf man das überflüssige Ueberzugsmaterial von den umhüllten Körnern trennt und endlich die umhüllten Körner bis zu einer Temperatur von etwa 70° erhitzt, zum Zweck, den festen Nitrokohlenwasserstoff zu schmelzen und dadurch zu erzielen, dass derselbe sich fest auf der äusseren Oberfläche der Pulverkörner anheftet. — Es wird ein fester Nitrokohlenwasserstoff von hohem Schmelzpunkt genommen, z. B. Dinitrotoluol, welches erwärmt ein Lösemittel für die Nitrocellulose ist, die einen Mischtheil des zu behandelnden gelatinirten Schiesspulvers bildet. Dieses Dinitrotoluol wird zunächst zu allerfeinstem Pulver zerrieben. Hierauf setzt man dasselbe in gepulverter Form einer bestimmten Menge des zu behandelnden körnigen, gelatinirten Schiesspulvers zu. Die dem Schiesspulver zuzufügende Menge von Dinitrotoluol kann bis zu 5 Proc. betragen. Dies ist aber beträchtlich mehr, als die Menge, die an den Körnern haften kann. Die Körner des Schiesspulvers und das gepulverte Dinitrotoluol werden nun in einem passenden Gefäss durcheinander geschüttelt, bis sich auf den Oberflächen der Pulverkörner ein Ueberzug von Dinitrotoluol gebildet hat. Das überschüssige Dinitrotoluol wird dann von den Pulverkörnern durch Sieben getrennt. Die umhüllten Pulverkörner werden nun in einem passenden Ofen einer Temperatur von ungefähr 70° ausgesetzt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Dinitrotoluol, wird in Folge dessen zum Lösemittel für die Nitrocellulose des Pulverkornes, dringt aber, obgleich es bereits gleichmässig über das Korn in Gestalt eines dünnen Häutchens vertheilt ist,

nicht in die explosible Masse dieser Körner ein, erstens wegen der dickflüssigen Natur des flüssigen Dinitrotoluols (im Vergleich zu dünnen, flüssigen Lösemitteln, z. B. Aceton), und zweitens der geringen Menge des vorhandenen Lösemittels wegen, die natürlich nur eine sehr geringe Menge der Nitrocellulose des Kornes lösen kann. In der That bleibt das umhüllende Dinitrotoluol an demselben Ort, wo es hingebracht wurde, d. h. auf der Oberfläche des Kornes, und seine einzige Wirkung besteht darin, dass es fest an dem Pulverkorn anhaftet und so um dasselbe eine nicht explosible, ununterbrochene, jedoch brennbare Schale bildet. Die auf diese Weise umhüllten Pulverkörner werden nunmehr polirt oder glasirt, indem man sie, wie gewöhnlich, mit gepulvertem Graphit zusammen in einem Gefäss bewegt, was den Zweck hat, das Schiesspulver glatt zu machen und das Laden mit demselben zu erleichtern.

Ueberführung von fester Nitrocellulose in einen structurlosen Zustand. Nach A. Luck und Ch. F. Cross (D. R. P. Nr. 117 349) wird ein Cellulosenitrat von etwa 13 Proc. Stickstoffgehalt mit verdünntem Aceton, d. h. Aceton, welches mit Wasser in dem Verhältniss von ungefähr 92 Th. Aceton zu 8 Th. Wasser nach dem Volumen verdünnt ist, übergossen, so dass die angewendete Menge der Flüssigkeit genügt, um die Masse zu bedecken. Es erfolgt schnell eine Aenderung des physikalischen Zustandes, indem die Faser anschwillt, worauf eine Zertheilung derselben eintritt, so dass beim leichten Schütteln die letzten Ueberreste der faserigen Structur zerstört werden. Diese Wirkung wird begleitet von einer gewissen begrenzten Lösungswirkung, welche auf die faserigen Nitrate ausgeübt wird, wobei gewisse Bestandtheile in Lösung gehen und thatsächlich in einer bleibenden löslichen Form sich befinden. Wenn man mit Wasser verdünnt, so werden Cellulosenitrate, welche etwa gelöst worden sind, niedergeschlagen. Es bleibt aber in der Lösung eine Gruppe von Bestandtheilen, die stark sauren Charakter besitzen und deren Entfernung wünschenswerth ist. Die unlöslichen Nitrate werden daher von der Lösung, welche diese Nebenproducte enthält, durch Filtration getrennt und zuerst mit verdünntem Aceton ausgewaschen und dann mit Wasser, um das Aceton so vollständig wie möglich wieder zu gewinnen. Das ausgewaschene Product wird dann getrocknet und besitzt die charakteristischen Merkmale der Stabilität, welche zur Verarbeitung in die handelsüblichen Formen verlangt wird. — Für gewisse Zwecke kann das faserige Nitrat zunächst im nassen Zustande granulirt werden, worauf dann die erhaltenen Körner in der beschriebenen Weise behandelt werden; sie werden dabei einzeln mehr oder weniger structurlos und zusammenhängend, ohne dass sie Neigung besitzen, sich zu Massen zusammenzuballen. Bei weiterer Verdünnung des Acetons und beim Auswaschen werden die Körner dicht und hart und bilden nach dem Trocknen ein gekörntes Pulver. Das Product ist auch in chemischem Sinne „stabil". Die gleichzeitigen Veränderungen in Form und Zusammensetzung liefern ein Product, welches direct auf rauchlose Pulver verarbeitet werden kann, die der als „Jagdpulver" bezeichneten Klasse von

Explosivstoffen angehören. Wenn man besonders die Herstellung von Jagdpulvern beabsichtigt, so kann eine hochnitrirte Cellulose verwendet werden, der eine passende „abschwächende“ Substanz, wie gelatinirte Stärke beigemischt ist, wobei die Mischung in weiche Körner in der bekannten Weise geformt wird. Diese Körner werden dann mit einer weiteren Menge von hochnitrirter Cellulose überzogen und nach einer derartigen Vorbehandlung der Einwirkung von verdünntem Aceton in der beschriebenen Weise unterworfen. Das erhaltene körnerförmige Pulver besteht so aus einem inneren Kern von langsam verbrennendem Pulver mit einer äusseren Decke, welche die schnelle Verbrennung, die für Pulver dieser Klasse verlangt wird, sichert. Anstatt die faserige Structur des Productes gänzlich zu vernichten, kann die Nitrocellulose auch so behandelt werden, dass sie ein feines faseriges Pulver liefert. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich die Verwendung einer Mischung von Aceton mit Alkohol, beispielsweise zu gleichen Volumtheilen. Das Product wird mit dieser Mischung bedeckt. Beim Zugeben von Wasser wird dann das Material in den Zustand eines ausserordentlich feinen faserigen Pulvers übergeführt.

Das Verfahren zur Steigerung der Beständigkeit der Nitrocellulose von A. Luck und C. F. Cross (D. R. P. Nr. 120 562) besteht darin, dass man letztere mit Lösungen der Metallsalze behandelt. Die Ausführung geschieht derartig, dass man die Metallsalze entweder als verdünnte wässerige Lösungen anwendet oder vorzugsweise die Einwirkung der Metallsalze auf die Nitrocellulose in Gegenwart von Aceton vornimmt. Wenn kein Aceton zugegen ist, wird die Schiessbaumwolle zwischen Temperaturen von 80 bis 100° mit einer hinreichenden Menge einer 1proc. Lösung von Bleiacetat oder Zinkacetat behandelt, so dass die Schiessbaumwolle vollkommen von der Flüssigkeit bedeckt ist. Nach einer Einwirkung von 30 bis 60 Minuten wird der Ueberschuss der Lösung entfernt und das Nitrat gründlich gewaschen, bis es vollkommen von allen Spuren der löslichen Metallsalze befreit ist. — Man bedeckt die Schiessbaumwolle mit Aceton, welches mit seinem zwei- oder dreifachen Gewichte Wasser verdünnt ist und das Metallsalz in einer 1proc. Lösung enthält. Das Metallsalz ist bis zu dem Betrage von etwa 1 Proc. vom Gewicht des verdünnten Acetons zugegeben. Die Behandlung wird in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und dauert etwa $^1/_2$ Stunde. Die Lösung wird dann abgezogen und die Nitrocellulose so oft mit kleineren Mengen Wasser ausgewaschen, bis das Aceton entfernt ist. Das Nitrat wird dann schliesslich ganz ausgewaschen. — Die besten Ergebnisse zur Erreichung einer Steigerung der Beständigkeit der Nitrocellulose durch Ueberführung der sauren Bestandtheile in Metallsalze werden bei Verwendung von Zink und Bleisalzen erhalten. Es empfiehlt sich, diese Metalle in Form der Salze von Säuren schwacher hydrolytischer Wirkung, wie Essigsäure, zu verwenden. Das Product der Behandlung von Nitrocellulose mit Bleiacetat stellt offenbar eine Mischung von Cellulosenitrat mit den Blei-

verbindungen der sauren Verunreinigungen dar. Es hält etwa 2 Proc. des basischen Oxydes (PbO) in Verbindung mit den erwähnten sauren Bestandtheilen zurück.

Apparat zur Darstellung von Schiessbaumwolle im ununterbrochenen Betriebe von A. Hollings (D. R. P. Nr. 122 608) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Deckel des Säurebehälters mit seiner Unterfläche vollständig in die Säure eintaucht, um ein Herantreten der Luft an die Säureoberfläche und damit die Bildung von Säuredämpfen möglichst zu verhüten, wobei in der Nähe der Einzugsstelle des zu nitrirenden Faserbandes in den Säurebehälter eine Scheidewand eingezogen sein kann, welche den Uebertritt von aus der Baumwolle emporsteigenden Luftblasen in die Säureflüssigkeit verhindert.

Zur Herstellung luftfreier Blöcke aus Schiessbaumwolle wird diese nach Hollings (D. R. P. Nr. 124 236) mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher nach Erforderniss aus einem Sammelbehälter in die Form eingelassen wird. In dieser Form befindet sich eine in Umdrehung versetzte Druckfläche oder ein ebensolcher Kolben, welcher aus einer an dem einen Ende mit Schaufeln o. dgl. Vorrichtungen besetzten Spindel besteht. Bei Drehung der letzteren drücken oder legen die Schaufeln die Schiessbaumwolle in die Form, wobei gleichzeitig das Wasser durch die Löcher in der Wandung austritt. An der Spindel hängt ein Gewicht, um gegen die Schiessbaumwolle jedweden gewünschten Druck ausüben zu können. In Verbindung mit der Drehbewegung kann der Spindel eine Auf- und Abwärtsbewegung ertheilt werden, was vortheilhaft ist, um die Schaufeln von Fasern zu befreien. Es sind ferner Rührarme vorgesehen, welche den Brei über den Schaufeln in stetiger Bewegung erhalten und ein Absetzen der Fasern so lange verhindern, bis letztere durch die Schaufeln gelegt sind. Sollen hohle Blöcke gebildet werden, so kommt als Kern ein gelochtes Rohr zur Anwendung und kann dann das Wasser ausser durch die Löcher in der Wandung des Behälters auch durch die Löcher in diesem Rohr entweichen. Es kann der Kern auch als Führung für die Presspindel dienen. Nach Bildung des Blockes aus Schiessbaumwolle in der gegewünschten Grösse kann derselbe durch Wasserdruck in der üblichen oder in jedweder anderen geeigneten Weise festgemacht werden.

Einrichtung zum Zusammenpressen von Schiessbaumwolle in Blöcke zur Herstellung von Ladungen oder Patronen von Hollings (D. R. P. Nr. 125 101) ist gekennzeichnet durch eine feststehende Form zur Vorformung der Masse ohne Stempelwirkung und eine verschiebbare und ausschwingbare Fertigform, in der die aus der Vorform durch einen Stempel eingeführte Masse durch einen Stempel und durch einen als Widerlager dienenden zweiten Stempel zusammengedrückt und aus welcher die Schiessbaumwolle nach vollzogener Pressung vermittels des durch die Vorform hindurchgeführten Stempels als fertige Ladung ausgestossen wird.

Nitrocellulosen untersuchten G. Lunge und J. Bebie (Z. angew. 1901, gef. einges. Sonderabdr.). Bei der Analyse geben die Resultate der Stickstoffbestimmungen die französischen Chemiker regelmässig in den auf 0° und 760 mm reducirten cc Stickoxyd, die von 1 g Substanz entwickelt werden, während man in Deutschland und England den Stickstoffgehalt meist in Procenten ausdrückt. Daher wird in folgender Tabelle eine Vergleichung beider Bezeichnungen gegeben:

Name		Formel	cc NO pro 1 g	Proc. N
Dodeka-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}$	226,27	14,14
Endeka-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$	215,17	13,47
Deka-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}$	203,35	12,75
Ennea-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9$	190,75	11,96
Okto-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_8$	177,19	11,11
Hepta-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_7$	162,36	10,18
Hexa-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{34}O_{14}(NO_3)_6$	145,93	9,15
Penta-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{35}O_{15}(NO_3)_5$	127,91	8,02
Tetra-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$	107,81	6,76

Die Nitrirungsstufen von Tetra- bis Dekanitrocellulose können mittels Salpetersäure allein erhalten werden; zur Erreichung eines noch höheren Stickstoffgehaltes sind Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure erforderlich. Zur Darstellung von Nitrocellulosen im Grossen werden für alle Nitrirungsstufen Gemische beider Säuren angewandt; es ist daher in vorliegender Arbeit fast ausschliesslich diese Nitrirungsart zur Verwendung gekommen. — Den Einfluss des Wassergehaltes des Nitrirungsgemisches auf die Nitrirung von Baumwolle zeigt folgende Zusammenstellung:

cc NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aeth.-Alk. (3:1)	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
				Schwefelsäure SO_4H_2	Salpetersäure HNO_3	Wasser H_2O
217,73	13,65	1,50	177,5	45,31	49,07	5,62
210,68	13,21	5,40	176,2	42,61	46,01	11,38
203,49	12,76	22,00		41,03	44,45	14,52
200,58	12,58	60,00	167,0	40,66	43,85	15,49
196,35	12,31	99,14	159,0	40,14	43,25	16,61
192,15	12,05	99,84	153,0	39,45	42,73	17,82
184,78	11,59	100,02	156,5	38,95	42,15	18,90
174,29	10,93	99,82	144,2	38,43	41,31	20,26
155,73	9,76	74,22	146	37,20	40,30	22,50
148,51	9,31	1,15	138,9	36,72	39,78	23,50
133,94	8,40	0,61	131,2	35,87	38,83	25,30
103,69	6,50	1,73		34,41	37,17	28,42

Die Versuche zeigen eine ziemlich grosse Differenz im Nitrirungsgrade des löslichen und unlöslichen Theiles. Es dürfte dies hauptsächlich auf die während des Verlaufes der Reaction eintretende Verdünnung des Nitrirgemisches zurückzuführen sein. Diese wird bewirkt theils durch Entzug von Salpetersäure, theils durch das entstehende Reactionswasser. Wie sich aber herausgestellt hat, vermögen Differenzen im Wassergehalte von nur wenigen Procenten schon erheblich verschiedene Nitrirungsgrade hervorzubringen, und es ist daher verständlich, dass bei den Nitrirungen keine einheitlichen Körper, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen entstehen. Je grösser die Menge des Nitrirgemisches im Verhältniss zu derjenigen der Cellulose, um so geringer ist die absolute Veränderung in der Zusammensetzung desselben, und um so weniger wird dieselbe also den Nitrirungsvorgang zu beeinflussen vermögen. Es hat sich denn auch herausgestellt, dass das Verhältniss zwischen der Menge der Cellulose und jener des Säuregemisches eine nicht unwesentliche Rolle spielt. — Mit 16,6 Proc. Wasser erhält man ein vollständig lösliches Product und gelangt damit zu der Gruppe der Collodionwollen. Von etwa 18 Proc. an nimmt mit zunehmendem Wassergehalte der Stickstoffgehalt sehr rasch ab. Die Gruppe der löslichen Nitrocellulosen zwischen 170 und 196 cc ist begrenzt durch einen Unterschied im Wassergehalte von nur 4 Proc., und zwar durch das Intervall von etwa 16,5 bis 20,5 Proc. Zwischen Versuch 7. und 8. liegt die für die Industrie bedeutsame Oktonitrocellulose (typische Collodionwolle) mit einem Stickstoffgehalt von 177,2 cc. Ein Nitrirgemisch mit 19,42 Proc. Wasser führte zu der gewünschten Nitrirungsstufe, die man demnach auf dem hier gezeigten Wege jedesmal sicher erreichen wird. — Nach den von Wyss-Naef (J. 1899) veröffentlichten Mittheilungen über die Fabrikation der Zellstoffseide zu Besançon soll die Collodionwolle durch 4- bis 6stündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemische von 85 Th. Schwefelsäure und 15 Th. rauchender Salpetersäure hergestellt werden. Lunge und Weintraub (J. 1899) konnten aber auf diese Weise keine Collodionwolle erhalten. Das von ihnen nach der Vorschrift von Wyss-Naef dargestellte Product enthielt nur 19 Proc. löslicher Bestandtheile, zudem war die Nitrirung keine vollständige, indem unter dem Polarisationsmikroskop noch unveränderte Cellulose nachzuweisen war. Die Nitrirung wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Es wird aber in der Kunstseidefabrikation bei etwas erhöhter Temperatur nitrirt. Es wurden daher in dieser Richtung noch einige Versuche ausgeführt, aber, wie folgende Tabelle zeigt, mit gleichem Misserfolge.

Temperatur	Nitrirdauer	cc NO pro 1 g	Löslichkeit	Ausbeute
30°	4 Stdn.	199,89	17,14	160,2
40°	7 „	209,20	15,54	143,1

Die erhaltenen Nitrirungsproducte sind also ebenfalls nur zu einem kleinen Theile löslich, dagegen ist hier, im Gegensatz zu der Nitrirung bei gewöhnlicher Temperatur, die Nitrirung eine vollständige. Es blieb keine unangegriffene Cellulose mehr zurück. Im polarisirten Lichte erschienen die Fasern schwach stahlblau. — Es wird die Nitrirung als beendet bezeichnet, wenn sämmtliche Fasern blau aufleuchten. Dazu ist zu bemerken, dass bei den Nitrocellulosen mit einem Stickstoffgehalt unter 190 cc (und diese sind es doch, die hier in Betracht fallen) niemals ein blaues Aufleuchten zu beobachten war. Die Angaben von Wyss-Naef sind also nur mit grosser Vorsicht zu brauchen. — Sinkt der Stickstoffgehalt unter 160 cc, so nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die Nitrirungsstufen von der Hexanitrocellulose (C_{24} . . . .) an abwärts erwiesen sich als unlöslich in Aetheralkohol. Es steht dies in Uebereinstimmung mit den Angaben von Vieille, in Widerspruch dagegen mit denjenigen von Eder, wonach Di- und Trinitrocellulose (C_{12} . . .) löslich wären. — Bei weiterer Steigerung des Wassergehaltes ist die nitrirende Wirkung nur noch sehr gering. Anfänglich tritt noch eine solche ein, bei längerer Einwirkung der Säuregemische aber entstehen Producte mit den Eigenschaften der Oxycellulose; sie sind ganz oder theilweise löslich in verdünnten Alkalien und können aus der Lösung durch Säuren oder Alkohol wieder abgeschieden werden, sie färben sich intensiv mit basischen Farbstoffen, reduciren Fehling'sche Lösung und liefern Phenylhydrazinverbindungen. — Bei der Darstellung der Collodionwollen im Grossen wird in manchen Fällen eine erhöhte Temperatur angewandt. Es ist dies im Allgemeinen schon deshalb vortheilhaft, weil dadurch eine Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit bewirkt wird. Einige bei höherer Temperatur und entsprechend kürzerer Nitrirungsdauer ausgeführte Versuche ergaben, dass die Resultate der letzten Versuchsreihe direct auch auf diese Nitrirungsbedingungen übertragbar sind. — Folgende Tabelle zeigt die mit dem im Versuch mit 18,9 Proc. Wasser angewandten Säuregemisch erhaltenen Resultate.

Nitrirdauer	Temperatur	cc NO pro 1 g	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute
4 Std.	17°	183,54	95,60	155,1
24 „	17°	184,78	99,81	156,2
4 „	40°	183,40	99,58	148,1
4 „	60°	172,48	99,82	52
1/4 „	60°	182,80	99,71	146,7

Bei diesem Nitrirgemische war schon bei Zimmertemperatur die Nitrirung nach 4 Stunden eine vollständige. Zudem ist das Product in grösserer Ausbeute vorhanden als das bei 40° dargestellte; dagegen ging die Lösung in Aetheralkohol etwas schwieriger vor sich und war auch nicht so vollständig. Bei Erhöhung der Temperatur auf 60° tritt rasch wieder eine theilweise Denitrirung ein. Nach 4stündiger Einwirkung

sank der Stickstoffgehalt auf 172,48 cc. Bei diesem Versuche wurde die Structur der Baumwolle vollständig zerstört; der feine Faserbrei wurde daher behufs des Auswaschens sammt dem Säuregemisch in eine grosse Menge kaltes Wasser gegossen und hierauf dann das Nitrirungsproduct in der üblichen Weise behandelt. In rapider Weise nahm auch die Ausbeute ab. Durch die heissen Säuregemische treten secundäre Reactionen ein. Dass zunächst eine höhere Nitrirung eingetreten ist, zeigt der letzte Versuch, bei dem die Nitrirungsdauer auf $^1/_4$ Stunde beschränkt wurde; es findet also durch die Wirkung der heissen Säuregemische nachträglich wieder eine theilweise Denitrirung statt. Die in diesem Versuche eingehaltenen Bedingungen liefern also das Product in der kürzesten Frist. Die bei so hoher Temperatur hergestellten Nitrocellulosen sollen aber, wie Brönnert angibt, nicht spinnbare Collodien geben und daher für die Zwecke der Kunstseidefabrikation unbrauchbar sein. — Die Structur der Baumwolle erleidet durch die Nitrirung bei zunehmendem Wassergehalte der Säuregemische eine starke Veränderung. Bis zu einem Gehalte des Säuregemisches von etwa 15 Proc. Wasser blieb sie fast unverändert; von etwa 18 Proc. an erscheinen die Fasern etwas zusammengezogen, auch ist die charakteristische Drehung der Baumwollfaser verloren gegangen. Bei noch höherem Procentsatze von Wasser wird die Structur fast gänzlich zerstört; das Lumen ist aufgerissen, die Fasern sind in kleine Partikelchen zerfallen, die sich untereinander zu knolligen Massen verfilzen. Bei 23 bis 25 Proc. erreicht diese zerstörende Wirkung ihr Maximum. — Wie bereits bemerkt, kommt man mit Salpetersäure allein nicht über die Dekanitrocellulose hinaus. Ein höherer Nitrirungsgrad kann nur durch Zusatz eines wasserbindenden Körpers erhalten werden, und als solcher dient bekanntlich am einfachsten die Schwefelsäure. Während die letztere also zur Darstellung von Schiessbaumwolle unbedingt nothwendig ist, kann die Collodionwolle auch mit Salpetersäure allein dargestellt werden. In der Industrie allerdings werden auch die niedrigeren Nitrirungsstufen immer mit Gemischen beider Säuren dargestellt, und zwar aus ökonomischen Gründen. Man erzielt auf diese Weise eine bedeutende Ersparniss an Salpetersäure, sowie eine Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit. Das Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure wird sehr verschieden genommen; die mit Mischungen von Salpetersäure und Schwefelsäure im Verhältnisse 1 : 3 erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle:

Versuch	cc NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute	Verhältniss von Cellulose zu HNO_3
1	210,69	18,21	3,20	174	1 : 30
2	198,10	12,42	98,70	160	
3	186,90	11,72	99,28	157	
4	174,81	10,96	99,50	148	
5	187,30	11,74	99,98	159	1 : 12
6	173,83	10,90	99,20	149	

Die angewandten Nitrirgemische hatten nach den Analysen die folgende Zusammensetzung:

Versuch	1	2	3	4	5	6
H_2SO_4 . .	62,18	61,53	60,30	58,88	59,77	58,34
HNO_3 . .	21,91	20,02	19,71	19,60	20,94	20,62
H_2O . . .	15,91	18,45	19,99	21,52	19,29	21,04

Das in Versuch 2 erhaltene Product entspricht sowohl in Bezug auf Stickstoffgehalt als auf Löslichkeit dem Mendelejeff'schen Pyrocollodion. — Es wurden nun noch einige Versuche ausgeführt mit den Verhältnissen von Salpetersäure und Schwefelsäure 1 : 4 und 1 : 5 und dabei folgende Resultate erhalten:

Versuch	cc NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Verhältniss von HNO_3 zu H_2SO_4	Verhältniss von Cellulose zu HNO_3
1	192,65	12,08	163	1 : 3,8	1 : 30
2	179,10	11,23	153		
3	187,58	11,76	156		1 : 12
4	175,23	10,99	151		
5	198,32	12,43	167	1 : 5	1 : 30
6	185,89	11,66	158		
7	168,00	10,53	140		1 : 8
8	149,12	9,35	—		

Zusammensetzung der angewandten Nitrirgemische:

Versuch	1 u. 3	2 u. 4	5	6	7	8
H_2SO_4 . .	63,84	62,52	67,60	66,37	64,85	64,11
HNO_3 . .	16,96	16,46	13,66	13,04	14,90	13,62
H_2O . . .	19,20	21,02	18,74	20,59	20,25	22,27

Die Resultate mit dem Säureverhältnisse 1 : 3,8 sind fast identisch mit jenen des Verhältnisses 1 : 3; die Erhöhung des Nitrirungsgrades ist gering. Die Herabsetzung des Verhältnisses von Cellulose zu Salpetersäure hat denselben Erfolg wie oben. Steigt die Menge der Schwefelsäure auf das Fünffache von derjenigen der Salpetersäure, so tritt, im Vergleich mit dem Verhältnisse 1 : 3 eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes von etwa 4 cc NO ein. Daraus tritt die den Nitrirungsgrad erhöhende Wirkung der Schwefelsäure hauptsächlich hervor bei Steigerung des Verhältnisses von 1 : 1 auf 1 : 3; ist aber die Schwefelsäure einmal in diesem Ueberschusse vorhanden, so vermag eine weitere Steigerung desselben das Resultat nur noch in geringem Maasse zu beeinflussen. Der Stickstoffgehalt nimmt sehr stark ab, wenn bei dem Säuregemisch 1 : 5 das Verhältniss von Cellulose zu Salpetersäure von 1 : 30 auf 1 : 8 herabgesetzt wird. — Alle diese Versuche wurden bei Zimmertemperatur

ausgeführt, und die Nitrirungsdauer betrug 24 Stunden. Mit je einem Nitrirgemische der Säureverhältnisse 1 : 3, 1 : 3,8, 1 : 5 wurden nun noch Nitrirungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Durch 2stündige Einwirkung bei 35° konnten dieselben Producte erhalten werden wie unter den obigen Bedingungen. Der Stickstoffgehalt war gleich oder um ein ganz weniges höher. Darnach ist die wichtigste Rolle beim Nitrirungsvorgange unbedingt dem Wasser zuzuschreiben. Beim Arbeiten nach Vorschriften zur Erhaltung eines bestimmten Nitrirungsproductes ist also hauptsächlich darauf zu achten, dass in dem Säuregemische der richtige Wassergehalt vorhanden ist. In Bezug auf den Gehalt von Schwefelsäure ist eine so peinliche Genauigkeit weniger nothwendig, insbesondere bei einem grösseren Ueberschuss an solcher, da die Resultate durch diesen Factor nur in geringer Weise beeinflusst werden. — Eine Versuchsreihe, bei der das Verhältniss von Salpetersäure zu Wasser genau constant gehalten und die Schwefelsäuremenge variirt wurde, ergab, dass die mit den verdünnten Säuregemischen zu erhaltenden Producte also eigentlich als Nitrooxycellulosen bez. Gemische von Nitrocellulosen mit Nitrooxycellulosen anzusehen sind. — Weitere Versuche ergaben:

cc NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
			H_2SO_4	HNO_3	H_2O
217,26	13,62	173	60,00	27,43	12,57
219,28	13,75	174	62,10	25,79	12,11
220,66	13,83	175	62,95	24,95	12,10
219,34	13,75	175	63,72	25,31	10,97
218,73	13,71	175	64,56	24,65	10,79

Es wurden also Producte erzielt, die sich dem Stickstoffgehalte der wirklichen Hexanitrocellulose (14,14 Proc.) mehr als alle früheren durch Salpeterschwefelsäure direct erhaltenen nähern, nämlich bis 13,83 Proc. Das Auffallende ist aber, dass dies nicht mit den concentrirtesten Säuregemischen gelang, sondern dass vielmehr die zu den höchsten Stickstoffgehalten führenden Säuregemische relativ viel Wasser enthielten. Unsere Versuche zeigen also nicht nur, wie man ohne Weiteres, d. h. ohne die technisch doch nicht durchführbare Behandlung des Nitrirungsproductes mit Lösungsmitteln, zu höheren als den bisher erreichten Stickstoffgehalten kommen kann, sondern auch, dass dies mit nicht ganz concentrirten Säuregemischen, also auf verhältnissmässig billigem Wege, erreicht wird. — Weitere umfassende Versuche ergaben, dass für die Fabrikation der Schiessbaumwolle ein Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure bis zu weiten Grenzen ohne jede Bedeutung ist. — Unter „Collodionwolle" oder „löslicher Nitrocellulose" versteht man bekanntlich Producte, welche für ganz verschiedene Zwecke gebraucht werden. Bei den einen kommt es in erster Linie auf die vollkommene, klare Löslichkeit in Aetheralkohol an; hierher gehört das für chirurgische

und photographische Zwecke und vor Allem auch für die Chardonnet'sche Kunstseide zu verwendende Product. Bei den anderen dagegen handelt es sich darum, ob sie mit Nitroglycerin (im Verhältniss von 5 bis 7 Proc. der Nitrocellulose auf 95 bis 93 Proc. Nitroglycerin) eine gute „Sprenggelatine" geben, die ja die Grundlage einiger der wichtigsten Explosivstoffe ist. Es wurden nun Proben der für beide genannte Zwecke im Handel vorkommenden Collodionwollen untersucht, nämlich (A) einer solchen, die für Sprenggelatine dient, aus einer belgischen Fabrik und (B) einer in Spreitenbach bei Zürich für Kunstseide fabricirten. Die Probe A (Brig) ergab für 1 g 196,7 cc NO = 12,33 Proc. N; Löslichkeit in Aetheralkohol 95,49 Proc.; Explosionspunkt 198,5° nach Erwärmung während 4' 46". Probe B (Spreitenbach) ergab einen Explosionspunkt von 197° bei einer Erhitzungsdauer von 4' 45"; also ganz unwesentlich von der Probe A verschieden. Dies ist weniger bedeutsam, als dass auch eine für militärische Zwecke bestimmte Probe von eigentlicher, höchst nitrirter Schiessbaumwolle aus der eidgen. Munitionsfabrik in Thun, in Bezug auf die Explosivität fast identisch mit der weniger hoch nitrirten Collodionwolle ist. Auch bei andern Proben zeigten durchwegs die Collodionwollen einen etwas höheren Explosionspunkt als gut ausgewaschene Schiessbaumwolle. Schlecht ausgewaschene Producte geben natürlich viel zu niedrige Explosionstemperaturen.

Das Verhalten der Cellulose zur Nitrirsäure untersuchten C. F. Cross, E. J. Bevan und R. L. Jenks (Ber. deutsch. 1901, 2496). Darnach nimmt die Schwefelsäure Antheil an der Reaction; es entsteht als erstes Product der vereinigten Einwirkung der Säuren ein gemischter Salpetersäure-Schwefelsäure-Ester von genügender Beständigkeit, um in der Säuremischung existenzfähig zu sein und auch der nachfolgenden Einwirkung des Wassers zu widerstehen.

Die Stabilität von Nitrocellulose untersuchte W. Will (Z. angew. 1901, 743). Darnach kann eine Nitrocellulose in einen Zustand gebracht werden, in welchem sie bei ihrer Zersetzung unter dem Einflusse hoher Temperatur in gleichen Zeiten gleiche Mengen Stickstoff abspaltet. Eine solche Nitrocellulose neigt nicht zu mehr oder weniger plötzlich sich steigernder Zersetzung, wenn diese z. B. durch Erwärmung allmählich eingeleitet ist, und wird hierbei nicht unvermittelt einen gefahrdrohenden oder sonst zu Bedenken Anlass gebenden Zustand annehmen. Es leuchtet ein, dass man zur Prüfung einer Nitrocellulose nach dem angegebenen Verfahren daraufhin, ob sie gleichförmige Beschaffenheit hat, sich nur solcher Temperaturen bedienen kann, bei denen es noch möglich ist, den Verlauf der Abspaltung zeitlich zu verfolgen. Aus diesem Grunde ist es im Allgemeinen nicht zweckmässig, höhere Temperaturen als etwa 135° zu wählen. Aber auch niedere Temperaturen erschweren die Beobachtung, weil bei sehr langsamer Abspaltung, von anderen Unbequemlichkeiten abgesehen, die Fehlergrenzen der Untersuchungsmethode sich erheblich geltend machen.

Zur Herstellung von Pikraten trägt man nach Ch. Gérard (D. R. P. Nr. 122 151) in 30 k Ricinusöl 10 k gepulverte Pikrinsäure ein und setzt nach guter Mischung die Basis in Form von Oxyd oder Carbonat in der zur Sättigung der Säure erforderlichen Menge hinzu. Die Reaction verläuft theoretisch. Z. B. 10 k Pikrinsäure erfordern 2,440 k Kaliumhydrat (KOH), 1,220 k Aetzkalk, 0,899 k gebrannte Magnesia, 1,943 k Eisenoxydhydrat, 4,850 k Bleiglätte, 5,810 k Bleicarbonat. Die in Wasser sehr leicht löslichen Alkalien können in Form stark concentrirter Laugen, z. B. Kali und Natron als Lauge von 45° B., angewendet werden; ebenso kann man sie in alkoholischer Lösung verwenden. Kalk, Baryt, Strontian können sowohl wasserfrei wie in Form von Hydraten benutzt werden; es genügt, dass sie fein pulverisirt sind. Die übrigen Oxyde benutzt man im Allgemeinen als Hydrate oder Carbonate in fein gepulvertem Zustande. Gewisse Oxyde, wie Bleioxyd, Zinkoxyd, Magnesia sind auch wasserfrei verwendbar. Die Reaction tritt ein in Folge der Löslichkeit der Pikrinsäure im Oel, welchem sodann die Bildung von Pikrat die Aufnahme einer neuen Menge Pikrinsäure ermöglicht, und so fort bis zur vollständigen Reaction. Sogleich bei Beginn des Zumischens der Base setzt die Reaction ein und es schiesst Pikrat in feinen Nadeln mit der kennzeichnenden gelben Färbung aus. Fügt man einen Ueberschuss der Basis hinzu, so nimmt die Masse eine röthliche Färbung an, welche dann auf Zusatz einer entsprechenden Menge Pikrinsäure wieder in das Pikratgelb zurückgeht.

Zündsatz aus Knallquecksilber und Ammoniumperchlorat. U. Alvisi (D. R. P. Nr. 124 103) empfiehlt besonders die Mischung aus 83 Proc. Knallquecksilber und 17 Proc. Ammoniumperchlorat. Diese Zündsätze werden ebenso wie die gewöhnlichen hergestellt, und zu der Mischung von Knallquecksilber und Ammoniumperchlorat können auch andere explosive, entzündliche u. s. w. Stoffe hinzugefügt werden. Jedoch ist es nicht gut, Kalisalze (ausser Kaliumperchlorat), wie z. B. Salpeter oder chlorsaures Kali hinzuzufügen, weil diese Salze dadurch, dass sie durch Doppelumsetzung auf das Ammoniumperchlorat wirken, Kaliumperchlorat und (zerfliessliches) Ammoniumnitrat bez. Kaliumperchlorat und zersetzbares, chlorsaures Ammonium bilden würden.

Brennbares Zwischenzündpulver von R. Kändler (D. R. P. Nr. 120 588) besteht aus 5 Th. chlorsaures Kali, 3 Th. Schwefelantimon, 2 Th. Bleieisencyanür, 1 Th. Retortengraphit. Die einzelnen Theile werden nach feinstem Pulvern gemischt und in einer Reibschale unter Zusatz von Wasser zusammengerieben und hierauf auf Pappcartons u. s. w. getrocknet. Die getrocknete, grauschwarz aussehende Masse wird auf Holztellern gepulvert und ist dann zum Gebrauch fertig. — Beim Gebrauch wird eine geringe Menge dieses Pulvers zwischen eine Unterbrechung der Leitung, die mit dem Strome eines Inductionsapparates gespeist wird, gestreut; das Pulver entzündet sich nach Einschaltung des Stromes sofort und bringt so Sprengladungen, Minen,

Blitzpulver für Photographie u. s. w. zur Zündung. Selbstverständlich können viele unterbrochene Stellen der Leitung mit dem neuen Pulver bedeckt und somit viele Zündungen auf einmal bewirkt werden.

Den knallquecksilberhaltigen Zündsätzen werden nach H. Ziegler (D. R. P. Nr. 122 389) Carbonate der Erdalkalien zugesetzt. Durch diesen Zusatz wird eine grössere Haltbarkeit der Zündsätze erzielt. Ferner werden die Sauerstoffträger, wie chlorsaures Kali und Kalisalpeter, durch Baryumnitrat ersetzt und dabei Baryumcarbonat zugesetzt. Durch diese letztere Stoffcombination wird höchste Haltbarkeit bei Vermeidung jeder Rostbildung in den Waffen erreicht.

Vorrichtung zum Füllen von Sprengpatronenhülsen von Ph. Neuss (D. R. P. Nr. 121 839).

Die elektrischen Zünder der Fabrik elektrischer Zünder (D. R. P. Nr. 121 345) bestehen aus einem flachen, aus Pappe, Celluloid o. dgl. hergestellten Isolirkörper, auf dessen beiden Breitseiten elektrisch leitende Belegungen (Metallpapier, Zinnfolie u. dgl.) befestigt sind, welche entweder nur durch Zündmasse (Funkenzünder) oder durch ein in die Zündmasse eingehülltes Glühdrähtchen (Glühzünder) verbunden sind. Die Funkenzünder werden in der Weise hergestellt, dass man einen Streifen des mit den elektrischen Belegungen versehenen Isolirkörpers in Form eines Kammes ausstanzt, die Spitzen der sämmtlichen Zähne dieses Kammes zugleich in den breiförmigen Zündsatz taucht und nach dem Erhärten desselben die sämmtlichen Zünder durch einen einzigen Schnitt abtrennt.

Zeitzünder von S. von Westrum Söhne (D. R. P. Nr. 116 726).

Sprengmittel. Tritt nach A. Zabel (D. R. P. Nr. 118 396) Wasserstoffsuperoxyd in „statu nascendi" oder in saurer bez. neutraler Lösung mit einem Metallcarbide, wie Baryum-, Calcium-, Magnesium- und Strontiumcarbid, zusammen, so entsteht Acetylengas und gleichzeitig activer Sauerstoff. Das Gasgemisch besitzt jedoch im Augenblicke des Entstehens eine sehr hohe Temperatur, so dass der active Sauerstoff sofort mit dem Acetylengas in Reaction tritt und Entzündung mit Explosion hervorruft. Diese Reaction wird dazu benutzt, ein Sprengmittel herzustellen. Dies geschieht einfach in der Weise, dass man z. B. einen metallischen cylindrischen Körper durch eine dünne Blechwand in zwei Abtheilungen theilt, deren eine man mit einem Gemisch aus Baryumsuperoxyd und Carbid beschickt, während man in die andere verdünnte Säure einfüllt. Nach Zerstörung der Blechwand durch die Säure tritt letztere mit dem Gemisch aus Baryumsuperoxyd und Carbid zusammen, worauf sofort die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Acetylen und in Folge der gegenseitigen heftigen Reaction dieser beiden Körper die Explosion erfolgt.

Sprengpatrone. Nach H. G. Cornara (D. R. P. Nr. 117 694) leiden die bekannten Knallgaspatronen, bei welchen innerhalb der Patronen das explosive Gemisch durch Elektrolyse erzeugt wird, an

verschiedenen Uebelständen. Einerseits ist ihre Explosionswirkung eine verhältnissmässig geringe, und andererseits sind sie zu theuer, da für die Elektroden wegen der Benutzung von Säurelösungen als Elektrolyte Platin oder andere kostspielige Metalle verwendet werden müssen. Während nun letzterer Mangel in einfacher Weise durch Anwendung alkalischer Lösungen als Elektrolyt beseitigt wird, soll eine höhere Explosionswirkung dadurch erreicht werden, dass einerseits die Wände der Patrone selbst als Kathode dienen, während andererseits der im Innern der Patrone befindlichen Anode eine möglichst grosse Oberfläche gegeben wird. Letzteres kann z. B. in einfacher Weise dadurch bewirkt werden, dass man ein spiralig gewundenes Kupferblech in die Patrone einführt.

Analyse von Sprengstoffen bespricht F. W. Smith (J. Amer. 23, 585).

Geringe Mengen von Perchlorat im Schiesspulver sind nach W. Kober (Chemzg. 1901, 1084) ohne Einfluss auf die Explosion.

Sprengstoffe beim Bergwerksbetriebe in Preussen im J. 1900 (Z. Bergh. 1901, 289). Auf Grube Friedrichsthal (Bergrevier Ost-Saarbrücken) ist in neuerer Zeit der durch die Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Actiengesellschaft in Berlin in Handel gebrachte Sprengstoff „Petroklastit“ zur Einführung gelangt. Die chemische Zusammensetzung dieses Sprengstoffes ist laut Patent: 69 Proc. Chilisalpeter, 5 Proc. Kalisalpeter, 13 Proc. Steinkohlenpech, 10 Proc. Schwefel und 3 Proc. Kaliumbichromat; er gelangt in Kisten zu 25 k Inhalt zum Versandt. Im Juni wurden in einzelnen Bauabtheilungen der Grube Friedrichsthal, in welchen seither nur gewöhnliches Sprengpulver bei der Schiessarbeit in Anwendung kam, Versuche mit Petroklastit angestellt und besonders in fester Kohle und im Nebengestein, wie im 80 cm-, 90 cm- und 1,25 m-Flötz sehr günstige Erfolge erzielt. Versuche im Bergrev. Neuenkirchen ergaben, dass der Stückkohlenfall beim Westfalit am grössten war, sodann folgt das abgeänderte und schliesslich das gewöhnliche Sicherheitssprengpulver. Hinsichtlich der Sprengkraft steht jedoch das abgeänderte Sicherheitssprengpulver obenan, es folgt dann erst das Westfalit und schliesslich das gewöhnliche Sicherheitssprengpulver. Nach der Wirkung der einzelnen Schüsse zu urtheilen, ist dann auch die Vergasungsdauer des Westfalits eine längere als die des Sicherheitssprengpulvers, da ersteres mehr reisst und in seiner Wirkung dem Schwarzpulver nahe kommt. Plastomenit hat sich wenig bewährt.

In Frankreich verwendet man nur drei Sorten von Sicherheitssprengstoffen, und zwar die staatliche Schiessbaumwolle (coton octonitrique de l'État), die Grisounite oder Ammoniakdynamit (dynamite à l'azotate d'ammoniaque) und die Favier'schen Grisoutine. Die Schiessbaumwolle wird äusserst wenig gebraucht. Die Grisounite und Grisoutine vertheilen sich ungleichmässig zwischen den verschiedenen Steinkohlengruben.

Metallische Leitungen bei Anlagen zur Herstellung von nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen hat der Minister für Handel und Gewerbe unter dem 23. März 1901 an die Regierungspräsidenten folgende Verfügung erlassen:

„In der Dynamitfabrik zu Wahn ist im vorigen Jahre das Nitrirhaus mit dem zugehörigen Waschhause durch eine Explosion zerstört worden, die als unmittelbare Folge eines heftigen Blitzschlages erfolgte. Da die Blitzschutzeinrichtungen des Werkes mit grosser Sorgfalt und dem neuesten Stande der Wissenschaft entsprechend getroffen waren, bietet dieser Fall, bei welchem drei Arbeiter getödtet und drei weitere leicht verletzt wurden, Anlass zu besonderer Beachtung.

Die Aufstellung der Blitzableiter, ihre Verbindung zu Schutzkäfigen und die Erdleitungen waren so beschaffen, dass der Unfall auf eine mangelhafte Anordnung oder Ausführung dieser Schutzvorrichtungen nicht zurückzuführen ist. Es muss vielmehr angenommen werden, dass andere Ursachen für die Explosion maassgebend waren, welche als Begleiterscheinungen des Blitzes auftraten.

In erster Linie ist an die Lufterschütterung zu denken, welche der besonders heftige Blitzschlag zur Folge hatte. Nach Ansicht Sachverständiger, die mit den Eigenschaften des Nitroglycerins besonders vertraut sind, erscheint es nicht ausgeschlossen, dass die Lufterschütterung thatsächlich schlagartige Wirkungen auf das Nitroglycerin ausgeübt und dadurch die Explosion hervorgerufen hat. Wirksame Schutzvorrichtungen gegen derartige Möglichkeiten lassen sich nicht angeben.

Auf andere Ursachen deuten gewisse Erfahrungen hin, die man erst in jüngster Zeit bei der praktischen Anwendung der Funkentelegraphie gemacht hat. Heftige elektrische Entladungen erzeugen in dem umgebenden Raume schnell pulsirende Aetherwellen, welche geradlinige Leiter, auch bei vollständiger Isolation, zum Mitschwingen veranlassen und unter Umständen, besonders an winzigen Unterbrechungsstellen solcher Leiter, elektrische Funken hervorrufen. Bei funkentelegraphischen Versuchen sowohl im Laboratorium als auch an Bord von Schiffen sind solche Erscheinungen neuerdings mehrfach, vereinzelt auch durch Ueberspringen von Funken zwischen den elektrischen Lichtleitungen, Kurzschlüsse derselben beobachtet worden. Die Gefahr ist um so grösser, je länger die der Induction unterworfenen Leitungen sind.

Da nun die Blitzentladungen nach neueren Forschungen einen oscillatorischen (schwingenden) Charakter haben, so können dadurch ähnliche Erscheinungen hervorgerufen werden. Einen bedrohlichen Charakter werden sie indessen nur in solchen Räumen annehmen, in welchen sich explosible Massen befinden.

Im Hinblick auf diesen Unfall, der vielleicht auf die erörterte Wirkung zurückzuführen ist, empfiehlt es sich, längere metallische Leitungen, wie Röhren oder Drahtzüge in den gefährdeten Räumen der Dynamitfabriken thunlichst zu vermeiden.

Zur Erreichung dieses Zweckes wollen Sie dahin wirken, dass bei neu zu errichtenden Fabriken, in denen Nitroglycerin hergestellt werden soll, in die Genehmigungsurkunde eine entsprechende Bedingung, etwa in folgender Fassung aufgenommen wird:

„Längere metallische Leitungen, wie Röhren oder Drahtzüge, sind in den gefährdeten Räumen thunlichst zu vermeiden.“

Phosphate und künstliche Düngemittel.

Anreicherung phosphathaltiger Kreide geschieht nach E. Sonzé und E. Ledien (D. R. P. Nr. 117475) in Bürstentrommeln.

Zur Gewinnung von zweibasisch phosphorsaurem Kalk aus natürlichen calciumcarbonatreichen Phosphaten löst man nach R. E. Ghislain (D. R. P. Nr. 119327) das

natürliche Phosphat in Salzsäure auf, deren Menge darnach berechnet wird, dass sämmtliches Phosphat in Phosphorsäure und sämmtliche Carbonate in Chlorid verwandelt werden. Man erhält dann eine Lösung von Chlorcalcium, Monocalciumphosphat, Phosphorsäure und Salzsäure. Zu der filtrirten Flüssigkeit fügt man gepulvertes Naturphosphat hinzu, dessen Menge darauf berechnet ist, dass sie die Phosphorsäure in unlösliches Bicalciumphosphat verwandelt. Ein geringer Ueberschuss an Kalk schadet nichts, weil die Flüssigkeit reich an Calciumchlorid ist, welches ein Lösungsmittel für Kalk ist. Man erhält in Folge dessen nach der Auswaschung ein Product, welches frei von Kalk ist. — Das Rohmaterial bilde z. B. ein Phosphat, welches 25 Proc. Feuchtigkeit, 28 Proc. Tricalciumphosphat und 33 Proc. Calciumcarbonat enthalte. Um 1000 k des Rohmaterials aufzulösen, benöthigt man 12 hl Salzsäure von einer Dichte 1,165. Nach der Auflösung filtrirt man und fügt noch 500 k des Ausgangsmaterials zu.

Verfahren zur Darstellung von angereichertem Superphosphat der Actiengesellschaft der chemischen Productenfabrik (D. R. P. Nr. 122 683) ist dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der sonst neben Schwefelsäure zum Aufschliessen von Phosphaten benutzten Phosphorsäurelösungen eine durch Auslaugen von Superphosphat erhaltene phosphorsäurehaltige Monocalciumphosphatlauge verwendet, wobei die Concentration der Schwefelsäure vortheilhaft mit Rücksicht auf die Concentration der Lauge und die Aufschliessbarkeit des aufzuschliessenden Phosphats bemessen wird. Beispielsweise erhält man beim Aufschluss von 29,5proc. Algierphosphat mit Schwefelsäure von 1,563 spec. Gew. ein 15proc. Product, dessen Gehalt durch Darren auf etwa 16 Proc. gebracht werden kann. Rührt man dieses 15proc. Superphosphat mit einer Superphosphatlauge von etwa 1,2 spec. Gew. in einer Rührbütte zusammen und lässt das Gemisch durch eine Filterpresse laufen, so erhält man eine Lauge von etwa 1,28 bis 1,3 spec. Gew., welche sich für das Verfahren eignet. Beim systematischen Auswaschen des Pressen-Inhalts mit Laugen vom spec. Gew. 1,08, 1,04, 1,015, und schliesslich Wasser, fällt immer schwächer werdende Lauge, welche der Reihe nach von 1,3 bis 1,263 spec. Gew. als Endlauge, von 1,263 bis 1,1 spec. Gew. als Löselauge, von 1,1 bis 1,06 spec. Gewicht als erste Waschlauge, von 1,06 bis 1,025 als zweite Waschlauge und von 1,025 bis 0 als dritte Waschlauge Verwendung findet. Selbstverständlich kann man die Grenzen abändern oder mehr oder weniger Zwischenglieder einschalten. — Rührt man 100 Th. 29,5proc. Algierphosphat mit 80 Th. Schwefelsäure von 1,71 spec. Gew. und 28 Th. einer wie oben erhaltenen Superphosphatlauge von beispielsweise 1,284 spec. Gew. in einer gewöhnlichen Mischmaschine ein, so erhält man anstatt 15proc. Superphosphat ein solches von etwa 17 Proc. löslicher Phosphorsäure, welches durch Darren auf 18 bis 18,5 Proc. löslicher Phosphorsäure gebracht werden kann. Durch Zusatz von mehr Superphosphatlauge kann man ein 20proc. und selbst stärkeres Product er-

zielen. — Auf dieselbe Weise kann man aus einem jeden für die Superphosphatfabrikation tauglichen Phosphat ein stärkeres Product als nur mit Schwefelsäure erzielen. Z. B. erhält man aus 36 Proc. Floridaphosphat durch Einrühren mit nur Schwefelsäure 18proc. Waare, während durch Vermischen mit Schwefelsäure von 1,71 spec. Gew. und Superphosphatlauge ein 20- bis 22- und mehr proc. Product erzielt werden kann. Selbstverständlich bietet es in diesem Falle keinen Vortheil, 17- bis 18proc. Floridasuperphospat zum Auslaugen zu verwenden, da man eine gleich hochgrädige Lauge aus dem billigeren 15proc. Algiersuperphosphat erhält. Man kann auch solche Superphosphate auslaugen, welche reich an Eisenoxyd und Thonerde sind, doch ist es dann rathsam, entweder abgelagerte Superphosphate zu gebrauchen, oder besser die Lauge durch Zusatz von Ferrocyansalzen von Eisenoxyd, oder durch Neutralisation und Erhitzen von Eisenoxyd und Thonerde zu befreien.

Zur Abscheidung des Fluorsiliciums aus Gasen der Superphosphatfabriken werden diese nach J. A. Reich (D. R. P. Nr. 123 885) mit einem festen Hydrat der alkalischen Erden oder auch einem Gemische dieser Hydrate, wie z. B. Kalkhydrat, Magnesiahydrat u. s. w., in geeignete Berührung gebracht, z. B. durch blosses Ueberleiten der Gase über das Hydrat in zweckmässig eingerichteten Apparaten. Hierbei kann die Berührungsfläche durch dem Hydrate beigemengte andere Körper, z. B. Kochsalz, welche eine Vertheilung des Hydrates auf einen grösseren Raum bewirken, entsprechend vergrössert werden. Sobald Gas und Hydrat auch nur in oberflächliche Berührung kommen, soll stürmische und kräftige Aufnahme des Fluorsiliciums stattfinden, während sich gleichzeitig das Hydrat durch die zwischen ihm und dem Gase eintretende chemische Reaction heftig erhitzt.

Darstellung von marktfähigem Superphosphat. Nach C. Elschner (Chemzg. 1901, 68) sind gut fabricirte und sogar gedarrte Superphosphate, wenn dieselben noch frisch sind, sehr empfindlich gegen Druck und Stoss, weil sich die Molekeln der Einzelbestandtheile noch nicht völlig zu krystallisirten Verbindungen gruppirt haben, sich noch im Bewegungs- und Schwebezustand befinden und erst nach und nach krystallinisch abgeschieden werden und zur Erstarrung gelangen. — Um rasch marktfähiges Superphosphat zu erzielen, kommen folgende Verfahren in Betracht: 1. solche, wo durch Entweichen von gasförmigen oder vergasten Substanzen aus dem noch flüssigen Mischgut (d. h. der Phosphat-Säure-Mischung) eine Mitführung von Wasserdämpfen erzielt wird; in manchen Fällen wird die erhöhte Reactionswärme ebenfalls beschleunigend auf die Verdunstung wirken; 2. durch chemische Zusätze, welche Bindung von Wasser, z. Th. auch von überschüssiger Säure zum Zweck haben; 3. mittels Darren oder eigentlicher Trockenvorrichtungen, welche durch Ausnutzung der Reactionswärme des eben ausgefahrenen Superphosphates, welches eine Temperatur bis zu 120° aufweist, oder durch Zuführung künstlicher Wärme oder eine Combi-

nation beider das Ziel, getrocknetes Superphosphat zu erlangen, zu erreichen suchen.

Düngewirkung neuer Phosphate. Grimm (Chem. Ind. 1901, 213) empfiehlt das Wolters'sche Phosphatmehl — dessen Herstellungsverfahren nicht angegeben wird — folgender Zusammensetzung:

16,25 Proc. Gesammt-P_2O_5,
15,08 „ citratlösliches P_2O_5,
25,77 „ Kalk,
28,36 „ Kieselsäure.

Verfahren zur Gewinnung löslicher Kalisalze aus Feldspath (Orthoklas) von J. Rhodin (D. R. P. Nr. 125 490) ist gekennzeichnet durch die Aufschliessung des letzteren mit einem Gemisch von Kalk und Kochsalz bei einer wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes des Materialgemisches liegenden Temperatur (850°). — Für Deutschland überflüssig.

Verfahren zur Herstellung langsam wirkender Düngestoffe von C. Roth (D. R. P. Nr. 120 174) besteht darin, dass man in Wasser leicht lösliche Düngesalze, besonders Kali-, Natron-, Ammoniak-, Magnesia- oder Kalksalze der Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, einzeln oder gemischt, als Pulver oder in Form von Krystallkörnern mit erweichbarer, bituminöser Kohle Asphalt, Ozokerit, Theerpech, Paraffin, Ceresin oder auch mit vegetabilischen Harzen oder mit diesen Schmelzmitteln und pulverförmigen Zusätzen, wie Gyps oder Knochenmehl, nach einander oder gleichzeitig unter Erhitzung mit oder ohne Druck vermengt oder überzieht, zum Zweck, die Auflösung der Düngesalze in Wasser auf bestimmte Zeiträume einzustellen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 125 457) können auch Erdölrückstände sowie hochsiedende Theeröle verwendet werden.

Verfahren zur Conservirung von Dünger von F. Lucke (D. R. P. Nr. 121 673) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Dünger mit einem Bisulfat und Tricalciumphosphat in einem solchen Mengenverhältniss enthaltenden Gemisch versetzt wird, dass bei der Umsetzung freie Phosphorsäure entsteht, welche in Verbindung mit der frei werdenden Wärme die Mikroben abtödtet und den Düngerstickstoff in Ammoniumphosphat überführt.

Zur Herstellung eines Ammoniakbindemittels wird nach F. J. Börner (D. R. P. Nr. 124 513) fein gemahlenes Urgesteinspulver bei einer Temperatur von 280 bis 300° mit concentrirter englischer Schwefelsäure behandelt und dadurch theilweise zersetzt.

Zur Herstellung und Trocknung von Düngemitteln aus Industrieabfällen und Fäcalien wird nach A. Wenck (D. R. P. Nr. 121 526) durch Verwendung von kohlensaurem Kalk und Mineralsäure in den zu trocknenden Flüssigkeiten eine systematische Kohlensäureentwickelung erzeugt.

Verfahren zur Herstellung von Poudrette von P. Rip-

pert (D. R. P. Nr. 124 514) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Fäcalien mit pulverisirtem Stalldünger mischt, der nach dem Verfahren des Pat. 116 898 conservirt und darnach getrocknet wurde.

Zur Gewinnung von Fett und Düngstoffen aus Fäcalien u. dgl. werden nach Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Beck & Henkel (D. R. P. Nr. 122 921) die in Fäulniss übergegangenen Fäcalien nach Austreibung des Ammoniaks und der Kohlensäure durch Destillation, mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Salzsäure versetzt, zur Scheidung in einen flüssigen und einen festen Theil. Letzterer wird abfiltrirt, getrocknet und mit Benzin extrahirt, wobei 14 bis 17 Proc. Fett von der trockenen Masse gewonnen werden; der Extractionsrückstand soll als Dünger oder auch zur Papierfabrikation verwendet werden.

Unschädlich- und Nutzbarmachung thierischer Abfälle durch Kalk. Nach R. Plönnis (D. R. P. Nr. 122 922) werden die Abfälle, besonders Schlachthofabfälle, zerkleinert, besonders der strohige Dünger zu ganz kurzem Häcksel geschnitten, mit 20 bis 25 Proc. gemahlenem frisch gebrannten Kalk in Mischapparaten gemischt und in Gruben zusammengepresst, einige Wochen liegen gelassen, bis die organische Substanz durch den Kalk völlig mürbe geworden ist, wobei alle Seuchenkeime sicher vernichtet werden, so dass eine Verschleppung von Seuchen durch die Abfuhr der Abfälle ausgeschlossen wird.

Verfahren zur Impfung von Ackerböden mit Bodenbakterien der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 121 507) besteht darin, dass man den Feldern ausser dem Alinit-Bacillus α noch den Alinit-Bacillus β in geeigneter Weise zuführt, weil hierdurch, die Fähigkeit des Bacillus α, den Stickstoffgehalt der Felder zu vermehren, wesentlich erhöht wird.

Düngungsmittel von E. Jonas (D. R. P. Nr. 127 339) besteht aus erbsen- bis bohnengross maschinell verschrotetem, event. entharztem Holz, das unzersetzt entweder für sich oder gemeinsam mit anderen Dungstoffen dem Ackerboden einverleibt wird.

Vereinfachung der Phosphatanalyse bespricht M. Passon (Z. angew. 1901, 1134), — F. Kretschmer (das. S. 1136) die Untersuchung künstlicher Düngemittel.

Phosphatproduction der Welt im J. 1900. Nach einer Zusammenstellung in der französischen Zeitschrift „L'Engrais“ betrug die Phosphatproduction der Welt im J. 1900 2 918 745 t. Auf die Hauptproductionsländer vertheilte sich dieselbe wie folgt: Frankreich 633 000 t, Algerien 290 805 t, Tunis 220 000 t, Belgien 125 000 t, Florida 607 666 t, Süd-Karolina 453 000 t, Tennessee 415 000 t, Nord-Karolina 15 250 t und Pennsylvania 3700 t. Die Phosphatproduction der Welt für das laufende Jahr wird auf 173 125 000 t geschätzt.

Calciumcarbid.

Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid. Nach W. Rathenau (D. R. P. Nr. 122 266) ist bei den üblichen Ver-

fahren der Fabrikation von Calciumcarbid ein reines Product nur dann erhältlich, wenn die Rohstoffe frei von schädlichen Beimengungen, in erster Linie frei von Magnesium- und Siliciumverbindungen zur Verwendung gelangen. Da reine Rohstoffe nicht überall leicht erhältlich sind, so ergab sich das Bedürfniss, reines Calciumcarbid auch aus siliciumhaltigem Kalk bez. siliciumhaltiger Kohle herzustellen. Versuche, welche in dieser Richtung vorgenommen wurden, haben gezeigt, dass einzelne Metalle oder Metallverbindungen, und zwar Kupfer, Kupferlegirungen (Messing, Bronze), insbesondere aber Eisen und dessen Oxyde, die Eigenschaft haben, den gesammten Siliciumgehalt der Rohmaterialmischung aufzunehmen, wenn die betreffenden Metalle oder Metallverbindungen entsprechend der im Carbidgemisch enthaltenen Kieselsäure in genau proportionalen Mengen zugesetzt werden. Es hat sich ferner ergeben, dass durch Absetzenlassen die entstehenden Siliciummetalle in gesonderter Schicht unterhalb des entstehenden Carbidschmelzflusses sich ansammeln und durch Abstechen von diesem sich trennen lassen. Für einen besonderen siliciumhaltigen Anthracit hat sich folgendes Mischungsverhältniss als geeignet erwiesen: 56 Th. Kalk, 60 Th. Anthracit, enthaltend etwa 25 Proc. Kieselsäure, 28 Th. metallisches Eisen. Es entstand hierbei neben einem hochprocentigen Calciumcarbid ein Ferrosilicium mit 20 bis 25 Proc. Silicium, welches eine industrielle Verwendung zulässt. Es können an Stelle der Metalle, die zweckmässig in Form von Abfällen Verwendung finden, ebensowohl Metalloxyde der Mischung zugesetzt werden.

Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid von Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 125 208) ist dadurch gekennzeichnet, dass den Bestandtheilen der Schmelzmischung bez. dieser selbst phosphor- und schwefelfreie Lösungen von Schwermetallen in einem dem Schwefel- bez. Phosphorgehalt der Schmelzmischung entsprechenden Verhältniss zugesetzt werden. Der Metallgehalt richtet sich nach dem Schwefel- und Phosphorgehalt der für das Verfahren angewendeten Kohle. Beispielsweise würde er bei Anwendung einer Lösung von Zinn oder Chrom und einem Gehalt der Kohle an Schwefel von 0,1 Proc. und Phosphor von 0,001 Proc. entsprechend den verschiedenen Atomgewichten betragen: Gehalt an Zinn = 0,379 Proc., Gehalt an Chrom = 0,166 Proc.

Zur Herstellung von Carbiden wird nach Ch. Diesler (D. R. P. Nr. 125 209) die Mischung von z. B. 18 Th. des betreffenden Carbonates (kohlensaurer Kalk) und 7 Th. Kohle in ein luftdicht verschliessbares Gefäss eingeführt, in welchem sich zwei Elektroden befinden. Sobald das ganze Reactionsgefäss luftdicht geschlossen ist, empfiehlt es sich, um an Kohle zu sparen und die Bildung von Cyaniden hintanzuhalten, den Apparat vorher zwecks Entfernung der Luft zu evacuiren. Wird sodann der elektrische Strom angestellt und beginnt die Entwickelung von Gasen bei der Reduction der Oxyde bez. der Zer-

setzung der Carbonate, so entsteht ein erheblicher Druck der nicht zur Expansion kommenden Gase, und die Praxis hat gezeigt, dass dabei die Bildung der Carbide bei niedrigeren Temperaturen und geringerem Kraftaufwande vor sich geht, als dies bei der üblichen Fabrikation der Carbide der Fall ist. Es wurde beispielsweise beobachtet, dass zur Umsetzung von 2 cbm des Kalkkohlegemisches die Arbeitsleistung eines Stromes von 500 Amp. bei 50 Volt 6 Stunden hindurch genügt. Die Wärmeentwickelung ist nicht höher wie 1600°.

Zur Herstellung von Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid als Nebenproduct erhitzt R. C. Baker (D. R. P. Nr. 126492) borsaures Calcium, z. B. in der Form von Pandermit, in Gegenwart von Kohle und des Metalles (Eisens, Nickels, Chroms, Wolframs o. dgl.), dessen Borid gebildet werden soll, oder in Gegenwart von Verbindungen des betreffenden Metalles und von Kohle auf eine hohe Temperatur. Angenommen, es sei die Erzeugung von Boreisen beabsichtigt. Pandermit, welches als wesentlichen Bestandtheil die Verbindung $4CaO, 5B_2O_3$ enthält, wird in Gegenwart von Eisen und Kohle stark erhitzt. Hierbei zersetzt sich das Calciumborat: das Calcium verbindet sich mit der Kohle zu Calciumcarbid, und das Bor geht mit dem Eisen eine Legirung ein, deren Zusammensetzung je nach der Menge des verwendeten Eisens schwankt. So kann beispielsweise Einfach-Boreisen, Anderthalbfach-Boreisen und Doppel-Boreisen hergestellt werden. — Die Erzeugung von Doppel-Boreisen vollzieht sich nach nachstehender chemischer Gleichung:

$$4CaO, 5B_2O_3 + 5Fe + 27C = 4CaC_2 + 5FeB_2 + 19CO.$$

Da das Kohlenoxyd bei der angewendeten hohen Temperatur sofort entweicht, so bleibt demnach nur das Doppel-Boreisen und das Calciumcarbid im Ofen zurück, welch letzteres als weniger dichte Masse auf ersterem schwimmt.

Zur Herstellung von Carbidpatronen mischt man nach A. Hopfgartner (D. R. P. Nr. 120275) 80 Th. gepulvertes Carbid, 17 Th. Zucker und 3 Th. Kochsalz. Dieses Gemenge wird in einer Kugelmühle trocken gemischt und dann in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe bis auf 195° erhitzt, wobei die Mischung zu einer teigartigen Masse erweicht. Nun wird diese Masse in Formen gepresst und darin erkalten gelassen; die erkalteten Stäbe werden zum Schutze gegen den Einfluss der feuchten Luft schliesslich mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen.

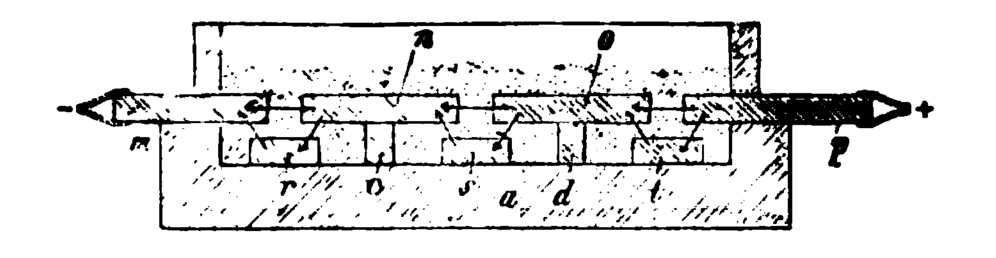
Verfahren, Calciumcarbid gegen die Feuchtigkeit der Luft unempfindlich zu machen von C. H. Worsnop (D. R. P. Nr. 122361) ist gekennzeichnet durch den Zusatz einer schwachen organischen Säure (z. B. Weinsäure) zu dem zum Durchtränken des Calciumcarbids dienenden Gemisch aus Paraffin, Cocosbutter und Zucker, nach dem Zusammenschmelzen der Bestandtheile.

Zur Herstellung eines Carbidpräparates erhitzt man nach P. Desq (D. R. P. Nr. 126092) 100 k Melasse in einem Kessel

mit Rührwerk auf 110°, um der Melasse so viel wie möglich des Wassers, welches sie enthält, zu entziehen. Man lässt dann die Temperatur auf 95 bis 100° sinken und setzt unter kräftigem Umrühren der von Wasser befreiten Melasse 10 k fein gepulvertes Kaliumdichromat zu. Die Melasse verdickt sich leicht und ändert ihre Farbe und ihren Geruch; man wartet, bis eine stark ausgeprägte glasgrüne Färbung entsteht. In diese so oxydirte Melasse führt man 20 k kohlensaures Natron und 20 k Bleiglätte ein; dabei muss unter anhaltendem kräftigen Umrühren die Temperatur auf 85 bis 90° erhalten werden. Hierauf füllt man in den mit Rührwerk versehenen Kessel 250 k Calciumcarbid in Bruchstücken von 4 bis 5 mm Grösse ein, welches vorher in einer Mischung von 51 k gereinigtem Petroleum, 17 k Essenz des gewöhnlichen Terpentins und 850 g Campher unter Umrühren eingeweicht ist. Das Ganze rührt man ohne Unterbrechung, unter Beibehaltung einer Temperatur von 65 bis 75°, so lange um, bis das Carbid und der Teig gut mit einander gemischt sind. Die so hergestellte Mischung gibt man in Metallformen, welche auf 50° erhitzt sind, und setzt sie einem Druck aus, um den Ueberschuss der Masse auszutreiben. Nach vollständiger Erkaltung nimmt man die Masse aus der Form heraus und wickelt das erhaltene Präparat in Pergamentpapier, paraffinirtes oder anderes Papier ein.

Elektrischer Schmelzofen für Calciumcarbid der Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp. (D. R. P. Nr. 119464). Auf einem Sockel *a* (Fig. 193) aus feuerbeständigem Stoff sind die Elektroden in zwei Reihen angeordnet. Die eine Reihe von Elektroden *r*, *s*, *t* liegt unmittelbar auf dem Boden *a* auf. Ueber derselben ist die zweite Reihe von Elektroden *m*, *n*, *o*, *p* so angeordnet, dass jede Elektrode der unteren Reihe unterhalb des Zwischenraums zwischen je zwei Elektroden der oberen Reihe liegt.

Fig. 193.



Die Elektroden der oberen Reihe werden durch Klötze *c*, *d* getragen. Der Strom wird durch die Endelektroden *m* und *p* dem Ofen zugeführt, die Elektroden *n* und *o* wirken hierbei als Zwischenelektroden. Der ganze Ofen wird mit dem Kokskalkgemisch bis über die Elektroden angefüllt. Der Strom nimmt bei Inbetriebsetzung des Ofens den durch die Pfeile angedeuteten Weg, indem er ausser den Kohlen alles Material, das er durchfliesst, über Weissglut erhitzt. Das gewonnene flüssige Calciumcarbid kann durch geeignet angebrachte Oeffnungen abgelassen werden. — Der Schmelzofen ist sowohl für Gleichstrom, wie für ein- oder mehrphasigen Wechselstrom verwendbar. Bei Gleichstrom oder einphasigem Wechselstrom dienen nur die beiden Endelektroden *m* und *p* als Stromzuführung, bei Mehrphasenströmen kann der Strom ausser den Endelektroden auch passenden Zwischenelektroden zugeführt werden, z. B. bei Dreiphasen-

strom den Elektroden *n* und *o*, bei Zweiphasenstrom der Bodenelektrode *s*. — In gleicher Weise kann der neue Schmelzofen Anwendung finden auf alle elektrischen Schmelzprocesse, bei welchen das der Reaction unterworfene Material erst bei so hohen Temperaturen leitend wird, dass sich die durch Widerstandserhitzung eingeleitete Reaction nicht weit über den ursprünglichen Herd ausdehnt.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 119 465 werden die unterhalb der Zwischenräume der oberen Elektrodenreihe liegenden Elektroden der unteren Reihe durch wannenförmige Elektroden ersetzt. Die Form der Wannen wird so gewählt, dass das durch den Zwischenraum zwischen den Elektroden der oberen Reihe fliessende breiige Gut nicht über den Rand der Wannen fliessen kann. Die letzteren dienen gleichzeitig zur Ansammlung des fertigen Schmelzproductes. Unterhalb des Zwischenraumes zwischen den Elektroden *n* und *o* (Fig. 194) der oberen Elektrodenreihe befindet sich die als Wanne ausgebildete untere Elektrode *s*, in welche sich das Schmelzgut *v* ergiesst. Das feuerflüssige Schmelzgut ist von den Ofenwandungen bez. Elektrodensockeln durch einen Gasraum getrennt und kommt nur mit Kohlen in Berührung. Die Anordnung bietet den Vortheil, dass eine Verschlackung der Ofenwandung vermieden wird.

Fig. 194.

Das Carbidwerk Flums wird beschrieben (Schweiz. Bauztg. 1901). Der Schilzbach liefert 2500 Pf., welche den Strom liefern, welcher als hochgespannter Strom nach der 1,8 km von den Turbinen entfernten Fabrik geführt, hier auf 65 Volt transformirt werden. Von den Secundärklemmen jedes einzelnen Transformators wird Einphasenstrom abgenommen und durch Kupferleitungen, die einen Querschnitt von 4800 qmm f. d. Pol und ein Gesammtgewicht von 4,5 t besitzen, je einer Gruppe von sechs Oefen zugeführt. In den Oefen wird das vorbereitete Material der Temperatur des elektrischen Lichtbogens bei einer Stromstärke von 2200 bis 2500 Amp. ausgesetzt. Derselbe wird zwischen Kohlenelektroden gebildet, von denen die obere mittels Handrad und Kettenantrieb zum Zweck der Regulirung beweglich ist. Die Inbetriebsetzung des Ofens erfolgt in der Weise, dass derselbe nach Bildung des Lichtbogens unter steter Regelung der Stromstärke mit Material gefüllt wird. Nach etwa $2^1/_2$ bis 3 Stunden ist die Carbidbildung beendigt. Der Block verbleibt alsdann noch eine Stunde im Ofen zur Abkühlung. Eine weitere halbe Stunde genügt, um letzteren von Neuem betriebsfertig zu machen, so dass derselbe im Ganzen $1^1/_2$ Stunden ruht. Trotz des intermittirenden Blockbetriebes wird doch durch die staffelförmige Bedienung der 18 Oefen eine ununterbrochene Thätigkeit der ganzen Anlage ermöglicht, indem bei Vollbetrieb stets vier Oefen einer Gruppe, im Ganzen also zwölf Oefen sich gleichzeitig im Betrieb befinden. Von den Oefen aus werden die glühenden Carbidblöcke in die Kühlöfen gebracht, welche

sich in dem unmittelbar anschliessenden Kühlraum befinden. Nachdem die Carbidblöcke vollständig abgekühlt sind, wird zunächst die ihnen anhaftende Schicht von ungeschmolzenem Material entfernt und darauf eine Zerkleinerung des Blockes mit Hilfe besonderer Maschinen, der sog. Carbidbrecher, die ebenfalls im Kühlraum aufgestellt sind, vorgenommen. Der Elektrodenverbrauch beträgt 30 k für 1 t des erzeugten Carbids.

Das Verfahren, Carbidpatronen herzustellen, besteht nach Ch. Wehner (D. R. P. Nr. 126330) darin, dass zerkleinertes Carbid mit wasserhaltigem Zucker (Fruchtzucker, Traubenzucker, Zuckersyrupen) gemischt wird, wobei unter geringer Gasentwickelung eine so starke Erhitzung des Gemenges eintritt, dass es unter Caramelirung des Zuckers schnell trocknet. Die gegen Ende stattfindende Pressung ergibt Patronen, welche gegen Luftzutritt durch ein Gemisch fester und flüchtiger Oele, in das man sie eintaucht, geschützt werden. Nach Verdunstung des flüchtigen Oeles verbleibt in den Poren ein schützender Ueberzug, welcher den Patronen grosse Haltbarkeit verleihen soll.

Acetylenentwickler zum selbstthätigen Füllen von Schwimmgürteln von M. Christoph (D. R. P. Nr. 116537).

Die reducirende Kraft von Calciumcarbid untersuchte F. v. Kügelgen (Z. Elektr. 7, 541). Bleioxyd wird z. B. nach der Gleichung $5 PbO + CaC_2 = 5 Pb + CaO + 2 CO_2$ schon bei beginnender Glühhitze unter lebhafter Reaction reducirt, doch ist die Reaction erst bei dunkler Rothglut vollständig. Es wirkt zunächst das Calcium des Carbids und erst in zweiter Linie der Kohlenstoff (thatsächlich tritt letzterer bei ungenügender Erhitzung oder bei Verwendung von überschüssigem Carbid in dem Reactionsproduct auf). Das erschmolzene Blei erwies sich als fast völlig frei von Calcium; Legirungen damit wurden auch unter anderen Bedingungen nicht erhalten. Viel heftiger als das Oxyd wirkt Bleichlorid nach der Gleichung $PbCl_2 + CaC_2 = Pb + CaCl_2 + 2 C$. Ein solches Gemenge kann bereits durch Anzünden mittels eines Streichholzes zu explosionsartiger Reaction gebracht werden, doch verhindert die sich bildende Kohle das Zusammenschmelzen zum Regulus. Gemenge von Oxyd und Chlorid lassen sich dagegen glatt zum Bleiregulus verschmelzen: $PbCl_2 + 4 PbO + CaC_2 = 5 Pb + CaCl_2 + 2 CO_2$. Calciumcarbid ist ein Stoff von hervorragend reducirender Kraft; auf Chloride wirkt es viel heftiger als auf Oxyde. Besonders günstige Wirkungen erzielt man durch die gleichzeitige Reduction von Chlorid und Oxyd. Deshalb eignet sich das Verfahren oft zur Darstellung von Legirungen, die auf anderem Wege nur schwer zu erhalten sind.

Sonstige elektrolytisch hergestellte unorganische Verbindungen.

Zur Darstellung von Permanganat mittels Ozon werden nach Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.

(D. R. P. Nr. 118232) Manganatlaugen mit Ozon bez. ozonisirter Luft behandelt. Der Erfolg besteht in der Vereinfachung des Arbeitsganges, in der Gewinnung eines Molecüls Permanganat aus einem Molecül Manganat und in der Erzielung sofort zur Fabrikation zurückgehender kaustischer Laugen.

Zur Darstellung von Permanganat taucht man nach G. J. A. Griner (D. R. P. Nr. 125060) die Anode aus Mangancarbid in eine concentrirte Aetznatronlösung, z. B. von 36° Bé., welche in einem porösen Gefäss befindlich ist, das in einer Natronlösung von derselben Stärke angeordnet ist. In diese letztere Lösung bringt man die Kathode aus Eisenblech. Die erhaltene Lösung enthält nach Beendigung der Operation im Liter ungefähr 200 g Natriumpermanganat und ausserdem noch freies Aetznatron, welches der Abscheidung des Natriumpermanganates hinderlich ist, da man hieraus durch Eindampfen das Natriumpermanganat nicht gewinnen kann. Um dieses daher abscheiden zu können, lässt man in den Kathodenraum, welcher die Anodenzelle umgibt, verdünnte Natronlösung circuliren, indem man die Elektrolyse fortsetzt. Dadurch geht der in der Anodenzelle vorhandene Ueberschuss des Aetznatrons allmählich in die verdünnte Aetznatronlösung des Kathodenraumes über, und es bleibt schliesslich in der Anodenzelle eine fast reine Natriumpermanganatlösung zurück, aus welcher in bekannter Weise durch Eindampfen festes Natriumpermanganat gewonnen werden kann. Hierbei ist es nicht unbedingt erforderlich, dass die Anode aus reinem Mangancarbid besteht; dieselbe kann auch geringe Mengen von Eisen oder einem anderen Metall enthalten, ohne dass dadurch die Resultate beeinflusst werden. Das Mangan der Anode geht in Permanganat über, während der darin enthaltene Kohlenstoff in Natriumcarbonat verwandelt wird.

Zur Darstellung von Chromoxydulsalzen in fester Form aus Chromoxydsalzen durch Elektrolyse setzt man nach Böhringer & Söhne (D. R. P. Nr. 115463) concentrirte saure Chromoxydsalzlösungen in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle dem elektrischen Strome aus. Z. B. in einer Zersetzungszelle wird durch Einsetzen eines Diaphragmas ein Anoden- und Kathodenraum hergestellt. Der erstere wird mit 30proc. Schwefelsäure beschickt, als Anode eine Bleielektrode verwendet. In den Kathodenraum giesst man eine Lösung von 500 Th. Chromsulfat in 500 Vol. Wasser und 250 Vol. Schwefelsäure, benutzt als Kathode eine Elektrode aus Blei und reducirt mit einem Strom von hoher Dichte, zweckmässig mit 1000 bis 1500 Amp. auf 1 qm. Das Chromosulfat fällt als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver aus, welches durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit wird. Es enthält ungefähr 1 Mol. Krystallwasser und verändert sich nicht beim Liegen an der Luft. Es löst sich langsam in Wasser mit schwach blaugrüner Farbe. — Verwendet man an Stelle von Chromsulfat und Schwefelsäure Chromchlorid und Salzsäure als Kathodenelektrolyt und arbeitet

im Uebrigen nach den bei der Darstellung von Chromosulfat gegebenen Bedingungen, so erhält man Chromochlorid als grüne körnige Krystallmasse.

Die Darstellung krystallisirter Thonerde im elektrischen Schmelzofen bespricht W. H. Gintl (Z. angew. 1901, 1173); die blaue Färbung wird auf Titan zurückgeführt.

Das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd der Chemischen Fabrik Griesheim-Electron (D. R. P. Nr. 124512) kennzeichnet sich durch directe Umwandlung von Bleioxyden (Bleiglätte, Mennige u. dgl.) in Bleisuperoxyd. Diese Umwandlung vollzieht sich in einer Lösung des Chlorids eines Leichtmetalls oder anderer Halogensalze desselben bez. eines Gemisches von solchen, in welcher das Bleioxyd suspendirt wird und welche vermittels einer unlöslichen Anode (Platin, Kohle u. dgl.) und einer Kathode aus beliebigem Metall, welche in einem mit Pergamentpapier oder dichtem Zeug bespannten Rahmen steckt, bei etwa 3 Volt und entsprechender Stromstärke elektrolysirt wird. Es entwickelt sich an der Anode keine Spur von Chlor, während an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfindet, ohne dass sich nennenswerthe Mengen schwammigen Bleis ausscheiden. Das in ständiger Bewegung gehaltene Bleioxyd färbt sich nach und nach braun, bis es gegen Ende der Elektrolyse schwarzbraun erscheint. — Die Umwandlung des Bleioxyds in Superoxyd vollzieht sich quantitativ in der nach der Stromstärke zur Oxydation berechneten Zeit. Es ist durch Abkürzung dieser Reactionszeit leicht möglich, jeden gewünschten Stärkegrad an Superoxyd dem Reactionsproduct zu geben, was bei der Bevorzugung von 80 Proc. Bleisuperoxyd seitens der Zündholzfabrikanten nicht unwesentlich ist. — Da Bleioxyd nur sehr unvollkommen von unterchlorigsauren Salzen zu Superoxyd oxydirt wird, so ist anzunehmen, dass bei diesem elektrolytischen Process das sich bildende unterchlorigsaure Salz nicht direct auf das Bleioxyd einwirkt, sondern auf Bleioxydalkali, z. B. $Pb(ONa)_2$, welches sich intermediär bilden und in Lösung gehen muss:

1. $Pb(ONa)_2 + NaOCl + H_2O = PbO_2 + 2\,NaOH + NaCl.$
2. $Pb(ONa)_2 + Cl_2 = PbO_2 + 2\,NaCl.$

In einem Gefäss *a* (Fig. 195) mit einer Lösung des betreffenden Salzes befindet sich die Anode *b* aus Platin oder Kohle und die Kathoden *c* und *d* zum Beispiel aus Eisen, welche in Holzrahmen *e* und *f* mit übergespannter Pergamenthaut *g* und *h* eingelassen sind. Das Gefäss steht in einem durch Dampfrohr *i* geheizten Wasserbade *k*. Ein Rührwerk *l* hält das in der Lösung suspendirte Bleioxyd in steter Bewegung. Nach Einwirkung des elektrischen Stromes in der nach der angewendeten Menge des Bleioxyds und der benutzten Stromstärke berechneten Zeit wird die Lösung mit dem fein vertheilten schwarzbraunen Superoxyd in Standgefässe abgehebert und absitzen gelassen. Die klar gewordene Lösung kommt wieder in das Reactionsgefäss *a* zurück, wird mit frischer Bleiglätte versetzt und wieder elektrolysirt. Der schwarzbraune Schlamm

des Superoxyds wird mehrere Male mit Wasser decantirt, abgenutscht und getrocknet. Das Superoxyd bildet dann ein ausserordentlich fein vertheiltes schwarzbraunes Pulver. — Bei Verwendung von Sulfaten als Elektrolyt kann der an der Anode frei werdende Sauerstoff nur die direct mit der Anode in Berührung kommenden Bleioxydmolecüle oxydiren. Das wird zwar quantitativ der Fall sein beim Beginn des Processes, jedoch gegen Ende desselben, wo die schon gebildeten Bleisuperoxydtheile überwiegen, findet die Menge des nascirenden Sauerstoffes nicht mehr genügende Mengen Bleioxyd vor, und es entweichen demgemäss entsprechende Mengen gasförmigen Sauerstoffes. Es treten also Stromverluste ein, oder, wenn diese vermieden werden sollen, so muss gegen Ende der Elektrolyse mit bedeutend geringeren Stromdichten gearbeitet werden, die, um gänzliche Verluste zu vermeiden, sich beständig nach dem wechselnden Verhältniss der vorhandenen Bleisuperoxydtheile zu den Bleioxydtheilen verringern müssen. Das würde aber neben den technischen Schwierigkeiten der Erzeugung eines sich stets verringernden Stromes auch einen entsprechend grösseren Aufwand von Zeit kosten. Parallelversuche mit Sulfaten und Chloriden nach den dem vorliegenden Verfahren zu Grunde liegenden Bedingungen haben dieses thatsächliche Resultat ergeben. Die Oxydationswirkung bei Sulfaten wird erst besser bei Anoden mit überaus grosser Oberfläche, oder es sind umständliche Vorbereitungen nöthig.

Fig. 195.

Zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der Erdalkalien und des Magnesiums wendet A. R. Frank (D. R. P. Nr. 125 207) als Kathodenflüssigkeit derart concentrirte Lösungen der Bisulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums an, dass sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden. Eine Calciumbisulfitlauge, welche 55 g SO_2 im Liter in der Form von $CaH_2S_2O_6$ enthielt, wurde 8 Stunden mit einem Strom von 2 Amp. elektrolysirt bei einer Spannung, welche von 2,6 Volt allmählich auf 3,2 Volt stieg. Es wurden von der angewendeten schwefligen Säure bei einer durchschnittlichen Stromausbeute von 63,3 Proc. 37,5 Proc. in Hydrosulfit umgewandelt. Bereits nach einem Stromverbrauch von 3 Ampèrestunden wurde die Lauge trübe, nahm mit der Zeit milchiges Aussehen an und es setzte sich ein reichlicher flockiger Niederschlag ab, über welchem sich eine klare, kaum gefärbte

Lauge befand. Nach längerem Stehen nach Beendigung der Elektrolyse enthielt die klare Lauge überhaupt kein Hydrosulfit mehr, während der compacte Niederschlag fast reines Calciumhydrosulfit war. Die so hergestellten unlöslichen Salze sind insofern wichtig, als sie sowohl für die directe Verwendung eine sehr bequeme Form darstellen, als auch Ausgangsproducte zur Herstellung weiterer Hydrosulfite durch doppelte Umsetzung o. dgl. bilden.

Zur Herstellung von Chromgelb wird nach B. Redlich (D. R. P. Nr. 117 148) Bleioxydhydrat mit Chromaten oder Dichromaten und den sonstigen üblichen partiellen Mitfällungs- oder Lösungsmitteln (Natriumsulfat, Essigsäure) versetzt. Bei der Durchführung des Verfahrens in ununterbrochenem Betriebe wird Blei zunächst unter Verwendung geeigneter Salzlösungen (Nitrate, Acetate) elektrolytisch in Lösung gebracht. Bei Anwendung von Alkalisalzen als Elektrolyte wird hierbei gleichzeitig die zur Ausfällung des Bleioxydhydrates erforderliche Alkalimenge an der Kathode gebildet. Es folgt sodann die Ausfällung des Bleioxydhydrates aus der gebildeten Bleilösung und die Regenerirung des Elektrolyten, der sich, um den beim Stromdurchgange zersetzten Antheil des Wassers verringert, zurückbildet. Bei der Fällung mit Alkali ist darauf Bedacht zu nehmen, dass durch Wechsel von Concentration und Temperatur diejenige physikalische Beschaffenheit des Bleioxydhydrates erhalten wird, welche dem gerade herzustellenden Chromgelb entspricht. Das vom Elektrolyten befreite, gewaschene und mit Wasser aufgeschlemmte Bleioxydhydrat wird nunmehr mit der entsprechenden Menge von Chromaten oder Dichromaten und unter Hinzufügung der gebräuchlichen Mitfällungsmittel (Natriumsulfat u. dgl.) versetzt. Bei Abwesenheit von etwas freier Säure entsteht durch Doppelumsatz Alkali und die erhaltenen Producte sind orangefarbig; es ist demnach für die Gegenwart einer geringen Menge freier Säure Sorge zu tragen, wenn gelbe Töne erhalten werden sollen. Bei der Herstellung orangefarbiger oder rother Producte gestaltet sich die Herstellung noch einfacher, indem sich die zur Erzeugung orangefarbiger Niederschläge stets erforderliche freie Alkalimenge bei der Doppelumsetzung zwischen Bleioxydhydrat und Alkalidichromat von selbst bildet. Als Regel gilt hierbei, dass flockiges Bleioxydhydrat helle Töne liefert, krystallinisches besonders vortheilhaft für die Erzeugung der dunkleren und rothen Nüancen zu verwenden ist.

Zur Umwandlung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff in chemisch wirksamen fügt man nach Böhringer & Söhne (D. R. P. Nr. 117 129) dem Anodenelektrolyten neben der zu oxydirenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure Mangansalze zu, welche durch ihre Fähigkeit, den durch Elektrolyse erzeugten Sauerstoff intermediär zu binden und in der Form von chemisch reactionsfähigem wieder abzugeben, als Sauerstoffüberträger functioniren, so dass die elektrolytische und chemische Oxydation gleichzeitig und neben einander verläuft. — Den Anodenraum einer elektrolytischen

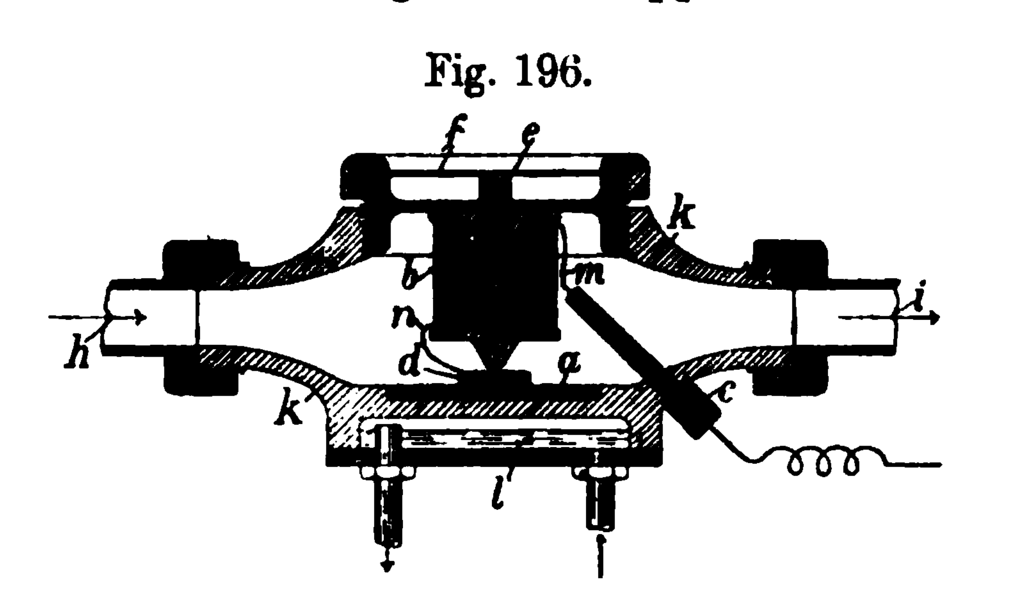
Zersetzungszelle beschickt man mit 10proc. Schwefelsäure und mit 0,02 g Mangansalz im Liter, den durch ein Diaphragma davon geschiedenen Kathodenraum ebenfalls mit 10proc. Schwefelsäure. Während der elektrische Strom durch die Zersetzungszelle fliesst, wird in den Anodenraum schweflige Säure in möglichst fein vertheiltem Zustand eingeleitet, wobei die schweflige Säure bei richtig gewählter Stromstärke vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird. Bei der Stromdichte von 175 Ampère auf 1 qm wirkt elektrolytischer Sauerstoff vollständig oxydirend, d. h. die erhaltene Schwefelsäure ist äquivalent der aufgewendeten Strommenge. Nach dem Verfahren gelingt es nicht nur, schweflige Säure in wässeriger Lösung glatt zu Schwefelsäure zu oxydiren, sondern auch die hohe Concentration von 1,578 spec. Gew. = 63,5 B. zu erreichen, während man nach dem Kammerprocess nur eine Säure vom spec. Gew. 1,5 = 48 B. erhält, welche erst durch Eindampfen auf eine hohe Concentration gebracht werden muss. — Man kann nach dem geschilderten Oxydationsverfahren auch Mangansalze selbst oxydiren, indem man denselben also vor Einwirkung des Stromes eine stark dissociirende Sauerstoffsäure zusetzt. So kann man z. B. aus Manganchlorürlösung oder Manganchlorürlaugen Mangan in Form von Mangansuperoxydhydrat und Chlor als solche abscheiden. Man verwendet als Anodenelektrolyt Manganchlorürlauge, welcher etwa 10proc. Schwefelsäure (zur Bildung von Mangansulfat) zugesetzt sind, als Kathodenelektrolyt verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Diaphragma befindet. Als Anode verwendet man eine mit Bleihyperoxyd überzogene Bleielektrode, als Kathode Blei oder Kohle. Die Stromdichte beträgt 175 Ampère auf 1 qm. Beim Durchleiten des Stromes tritt an der Anode lebhafte Chlorentwickelung unter gleichzeitiger Abscheidung von dunkelbraunem Mangansuperoxydhydrat auf. Man fährt mit der Zuleitung des Stromes bis zur Beendigung der Chlorentwickelung fort und und trennt dann das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat von dem Anodenelektrolyten. Das entweichende Chlor wird in bekannter Weise aufgefangen und verwerthet, während das Mangansuperoxydhydrat an Stelle von Braunstein sowohl zur Herstellung von Chlor, als auch zu Oxydationszwecken und zur Darstellung von Manganpräparaten wegen seiner Reinheit direct Verwendung finden kann.

Verfahren der Ozonerzeugung aus Luft oder Sauerstoff vermittels thunlichst scheinloser Glimmentladung von „Ozon" (D. R. P. Nr. 120 111) ist gekennzeichnet durch die Anwendung eines Stromes von niederer Spannung in der Primären des zur Ladung benutzten Transformators, derart, dass derselbe 0,7 bis 0,95 Watt auf 929 qc Elektrode hat und ein Secundärstrom von 3000 bis 5000 Volt pro $^{1}/_{2}$ Kilowatt stattfindet.

Der Ozonapparat von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 123 514) bezweckt eine selbstthätige Controle des Annäherns des Thaupunktes der den Ozonisirungsapparaten zugeführten Luft. Sobald in der Luft eine derartige Menge von Feuchtigkeit vorhanden ist, dass

in den Ozonisirungsapparaten ein Niederschlag eintreten würde, soll eine selbstthätig wirkende Benachrichtigung erfolgen. — Die Gasleitung erfolgt wagrecht in der Richtung der Pfeile. Das Gas tritt durch das Rohr *h* (Fig. 196) ein und verlässt den Apparat durch das Rohr *i*. In diese Rohrleitung ist der Apparat, welcher die Controle des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft bewirken soll, eingeschaltet. Auf der unteren Fläche des Gehäuses *k* ist eine nicht leitende Schicht angebracht, z. B. eine Glasscheibe *a*. Unterhalb der Scheibe *a* befindet sich eine Wasserkühlung *l*, durch welche die Glasplatte *a* auf eine etwas niedrigere Temperatur, wie sie in dem Ozonisirungsapparate herrschen soll, gehalten wird. In dem Apparate ist eine Spule *b*, die mit Draht bewickelt ist, angeordnet. Die Spule ist mit der Leitung *m* verbunden, welche durch das Gehäuse *k* hindurchgeht und von diesem durch die Büchse *c* isolirt ist. Auf der Glasplatte *a* ist die Kupferplatte *d* angeordnet. Diese ist mit dem anderen Ende der Spule *b* durch die Leitung *n* leitend verbunden. Das Gehäuse sowie der eine Pol des Transformators ist mit der Erde leitend verbunden. Die Leitung *m* steht mit dem anderen Pol des für die Ozonerzeugung verwendeten Transformators in Verbindung. So lange die Platte *a* keine Feuchtigkeit enthält, sind die beiden Pole der Spule von einander isolirt. Sobald aber der Feuchtigkeitsgehalt der Luft derartig hoch ist, dass bei der in dem Apparate herrschenden Temperatur Feuchtigkeit auf der Platte *a* niedergeschlagen wird, erfolgt ein Kurzschluss und die Spule *b* wird von einem Strome durchflossen. Der Eisenkern *e* der Spule *b* wird hierdurch magnetisch, wodurch mittels geeigneter Vorrichtungen ein Signal abgegeben werden kann. Man kann eine Membran *f* in kräftige Schwingungen versetzen, wodurch ein kräftiges Tönen der Membran erreicht wird. Zur Ueberwindung des hohen Widerstandes, den die Flüssigkeitsschicht bietet, ist die Verwendung hochgespannter Ströme nothwendig, wie sie auch bei Ozonapparaten zur Ozonisirung benutzt werden. Die Feuchtigkeitsschicht wird unter dem Einfluss der Stromwärme bald verschwinden und nach der Stromunterbrechung wieder neu entstehen.

Fig. 196.



A p p a r a t z u r E r z e u g u n g d u n k l e r e l e k t r i s c h e r E n t l a d u n g e n, nach Art der durch Pat. 99 684 und 104 747 bekannten, nach F. L. O r t t (D. R. P. Nr. 125 695) ist dadurch gekennzeichnet, dass die eine, gemäss Pat. 104 747 aus dicht neben einander angeordneten Nadeln oder Stiften bestehende Elektrode (Entlader) mit der anderen, aus einem Metallstab bestehenden Elektrode mit Hilfe auf dem Metallstab befestigter isolirender Träger in der Weise verbunden ist, dass die

beiden Elektroden ein abnehmbares Gesammtstück bilden, welches vollkommen von der Umhüllung der Elektroden unabhängig ist.

Der Apparat zur Darstellung von Ozon von W. Elworthy (D. R. P. Nr. 120 173) besteht aus einem zweikammerigen Gefäss *a* (Fig. 197), durch dessen Scheidewand *b* Rohre aus dielektrischem Material *c* die im Innern isolirt eingesetzte metallene, an einen Pol einer Elektricitätsquelle angeschlossene Leiter *d* enthalten. Aussen sind diese Rohre in geringer Entfernung von einer an den anderen Pol der Elektricitätsquelle angeschlossenen Spirale aus Draht *e* oder einem Metallgewebe u. dgl. umgeben. Die Rohre sind derart durch die Scheidewand *b* hindurchgeführt, dass bei geschlossenem Stromkreise die in die Kammer *f* eintretende Luft (bez. Sauerstoff) zunächst innerhalb der dielektrischen Rohre theilweise und dann ausserhalb derselben in der zweiten Kammer *g* auf dem Wege nach dem Ausfluss *h* dieser vollständig ozonisirt wird.

Ozonapparat. Nach M. Otto (D. R. P. Nr. 120 688) ist durch die ganze Länge des Gehäuses *a* (Fig. 198) eine Welle *1* geführt. Auf dieser ist eine grosse Anzahl aus Stahlblechscheiben *2* mit scharfem

Fig. 197.

Fig. 198

Rand gebildeter Elektroden befestigt, deren jede mit einem Ausschnitt versehen ist und welche so zu einander versetzt sind, dass durch diese Ausschnitte eine schraubenförmige Rinne gebildet wird. Durch die Drehung der Welle wird daher das durch den Apparat geleitete Gas innig gemischt und fortwährend in starker Strömung erhalten. Die einzelnen Elektroden werden mit geringem Abstand durch Scheiben *g* von einander gehalten. Mittels zweier Schraubenmuttern *f* werden sie auf der Welle gegen einen Kragen dieser gezogen und festgehalten. Die Enden des Gehäuses *a* sind durch je einen Glasdeckel *h* verschlossen, um die Wirkungsweise des Apparates beobachten zu können. Die Welle ruht in zwei Lagern, welche auf isolirenden Blöcken aufsitzen. Eines

dieser Lager ist mit einer Stromableitung versehen, welche mit einem hochgespannten Transformator in Verbindung steht. Der andere vom Transformator ausgehende Draht ist in die Erde geführt, ebenso wie die Grundlage des Ozonerzeugers mit der Erde in Verbindung steht. Die Scheiben *2* sind genau gleich gross und muss die Entfernung zwischen diesen und der Innenwandung des Cylinders *a* auf der ganzen Länge genau gleich sein. Diese Entfernung kann zwischen 10 und 100 mm schwanken, doch empfiehlt es sich, für gewöhnlich 30 mm anzunehmen, was für Scheiben von $1^1/_2$ mm Dicke mit zweiseitiger Schrägfläche von 10 mm Breite für ein normales Arbeiten bei Verwendung eines Stromes von 25 000 Volt entspricht. Die Gase, welche der Wirkung der Entladung unterworfen werden, gelangen durch ein enges Rohr *l* in den Apparat und entweichen wieder durch ein anderes Rohr *m*. Die Längsöffnung *b* des Cylinders *a* ist durch eine aus isolirendem Material gefertigte Wand *k* überspannt.

Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektricität von R. J. Yarnold (D. R. P. Nr. 117 563) ist gekennzeichnet dadurch, dass zwischen je einem Elektrodenpaar mehrere Dielektriken derart angeordnet sind, dass zwischen ihnen Luft- oder Gaskanäle gebildet werden zum Zwecke, die zu behandelnden Gase durch die so entstandenen Kanäle zu leiten, eine hohe Potentialdifferenz zu erzeugen und die Gleichförmigkeit der Entladung zu erhöhen.

Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme von J. Rudolphs (D. R. P. Nr. 123 692) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf die Kohle gleichzeitig ein schwach gespannter Heizstrom in Form von Gleichstrom oder Wechselstrom von geringer Wechselzahl (etwa 25 bis 100 Wechsel in der Secunde) und ein hochgespannter Wechselstrom von hoher Wechselzahl (mindestens 50 000 Wechsel in der Secunde) einwirken gelassen wird.

Sonstige unorganische Verbindungen.

Zur Herstellung von Bleiweiss lässt J. A. de la Fontaine (D. R. P. Nr. 117 038) die bekannte Einwirkung von Essigsäure, Wasserdampf und Kohlensäure auf Bleiglätte zur Beschleunigung des Processes in einer rotirenden, Rollkugeln aus Bisquit oder dgl. enthaltenden Trommel (Kugelmühle) vor sich gehen. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine liegende Trommel, deren Zapfen zur Einleitung der Essigsäuredämpfe, des Wasserdampfes und der Kohlensäure hohl sind. Nachdem die Trommel vermittels Dampfstromes auf etwa 120° vorgewärmt ist, wird sie mit Glätte (rothe Schuppenglätte), welche schwach mit Essigsäure angefeuchtet worden ist, beschickt; dann bringt man in die Trommel eine Anzahl von Kugeln aus Bisquit oder dgl. in Orangengrösse, und setzt die Trommel mit einer Geschwindigkeit von 40 bis 50

Umdrehungen die Minute in Bewegung. Nachdem man sie einige Minuten zum Durchrühren der Glätte hat laufen lassen, lässt man die dampf- bez. gasförmigen Mittel in geregelter Menge einströmen. Ergibt eine Probe, zu deren Ausziehen ein seitlicher Stutzen vorgesehen ist, die völlige Umwandlung der Bleiglätte, so befördert man das gebildete Bleiweiss vermittels Dampfdruckes aus der Trommel in den der Verdrängung des Wassers durch Leinöl dienenden Apparat. Will man das Bleiweiss als trockenes Pulver erhalten, so drückt man den Trommelinhalt in eine zweite, Rollkugeln aus Bisquit oder dgl. enthaltende Drehtrommel, in welcher das Bleiweiss der Trocknung durch einen heissen Luftstrom unterzogen wird.

Verfahren zur Entfernung der kleinen verbleibenden Wassermengen und des Oelüberschusses aus der Mischung von Bleiweiss mit Oel, wie sie bei Abscheidung von Wasser aus der feuchten Mischung von Bleiweiss und Wasser mittels Oeles erhalten wird, von T. C. Sanderson (D. R. P. Nr. 111 820) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung von Bleiweiss und Oel einem mechanischen Drucke in Pressen oder Centrifugen unterworfen wird.

Bleiweissersatz erhält man nach G. v. Reinolts (D. R. P. Nr. 117 149) durch Mischen von basisch kohlensaurem Blei-, schwefelsaurem Blei-, Zinkoxyd, schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk. Diese Stoffe werden in etwa gleichen Mengen mit einander gemischt, indessen lassen sich auch durch Aenderung der Mischungsverhältnisse die beabsichtigten Wirkungen mehr oder weniger vollkommen erreichen.

Zur Gewinnung technisch reiner Chlorzinklösungen aus mit Kochsalz verunreinigten Chlorzinklaugen verdrängt man nach F. Käppel (D. R. P. Nr. 124 406) das Kochsalz in der Lauge durch Salzsäure und führt diese alsdann durch Zusatz von Zink oder einer geeigneten Verbindung desselben in Chlorzink über. — Man setzt der Kochsalz enthaltenden Zinklösung Salzsäure in Gasform oder in Form von concentrirter wässeriger Säure zu. Hierbei wird das Kochsalz ausgefällt, und man erhält nunmehr eine Lauge, welche Chlorzink und Salzsäure enthält. Setzt man nun zu dieser Lauge Zink in beliebiger geeigneter Form und in einem der vorhandenen Säure entsprechenden Verhältniss, so wird die Lösung neutralisirt, und es entsteht alsdann nur das gewünschte Chlorzink. — Bei Verarbeitung von Kiesabbränden kann man die Bildung stark sulfathaltiger Laugen vermeiden, wenn man Kochsalz im Ueberschuss zur Schwefelsäure verwendet, indem man alsdann die Schwefelsäure als zinkfreies Salzgemenge, bestehend aus Kochsalz, Glaubersalz und Eisensalzen, aussoggt, und schliesslich eine im Wesentlichen nur durch Kochsalz verunreinigte Chlorzinklauge zurückbleibt. Hierbei ist es einerlei, ob das Kochsalz im Ueberschuss den Kiesabbränden vor, während oder nach dem Auslaugen mit Schwefelsäure zugesetzt wurde.

Zur Darstellung eines als weisse Deckfarbe geeigneten Schwefelzinks unter gleichzeitiger Gewinnung von Rhodan-

salzen lässt E. Beringer (D. R. P. Nr. 122 067) ammoniakalische Zinklösung auf Schwefelkohlenstoff unter Druck und Rühren bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur bis zur vollendeten Reaction einwirken:

$$CS_2 + 2NH_3 + ZnO = ZnS + CNSNH_4 + H_2O.$$

In einen mit Rührwerk versehenen Autoclaven wird eine ammoniakalische Zinklösung eingebracht, bestehend aus 115 k Zinkvitriol, 385 *l* Wasser und 115 k Ammoniak 0,91. Nach erfolgtem Zusatz von 30 k Schwefelkohlenstoff wird der Autoclav geschlossen und die Temperatur, um jede Bildung von sulfokohlensaurem Ammonium zu vermeiden, so rasch als möglich unter stetem Umrühren auf 100° gebracht, wobei der Druck bis auf etwa 4 Atm. steigt. Nach 4stündigem Erwärmen beginnt der Druck bei einer constant bleibenden Temperatur von 100° langsam zu sinken, und erreicht nach etwa 10 Stunden $1^1/_2$ Atm., welcher Druck dann das Ende des Processes anzeigt, dessen Ausbeuten sowohl an Schwefelzink, als an Rhodansalz bei Anwendung überschüssiger ammoniakalischer Zinklösung der Theorie entsprechen. — Das von den Laugen befreite und ausgewaschene, in feinster Vertheilung sich befindende Zinksulfid wird sodann getrocknet und auf Porzellanmühlen vermahlen.

Zur Verarbeitung von Zinksulfatlaugen versetzt H. M. Taquet (D. R. P. Nr. 124 847) die Lauge mit nur so viel Erdalkalichlorid, dass die Lösung neben Zinkchlorid noch Zinksulfat enthält:

$$4ZnSO_4 + 3CaCl_2 = 3CaSO_4 + 3ZnCl_2 + ZnSO_4,$$

worauf das Zink nach Abscheidung des ausgefallenen Erdalkalisulfats mittels Kalk o. dgl. in Form einer zur Zinkdestillation geeigneten Erdalkalisulfat-Zinkoxydverbindung ausgefällt wird.

Zur Herstellung einer Zinkoxyd enthaltenden Deckfarbe wird nach H. Brandhorst (D. R. P. Nr. 123 402) aus einer Zinksalzlösung basisches Zinksalz gefällt und dieses durch Erhitzen zerlegt. Beispielsweise wird in eine Zinklösung, welche in 1 cbm 300 k Zinkvitriol enthält, unter anhaltendem Umrühren so viel Kalk eingetragen, dass eine abfiltrirte Probe noch etwa 5 Proc. Zinkvitriol enthält. Der Kalk kommt am besten in Form von wasserfreiem, gepulvertem Aetzkalk oder auch Kalkhydrat, weniger gut als Kalkmilch zur Anwendung. Der entstandene Brei wird in einer Nassmühle fein gemahlen, gekocht und in einer Filterpresse ausgewaschen. Die Presskuchen werden getrocknet und in einem Muffelofen geglüht. Das noch glühende Material wird in Wasser geworfen, wiederum in einer Nassmühle fein gemahlen, ausgewaschen und abermals geglüht. Die Endlaugen und Waschflüssigkeiten werden, soweit sie nicht als Lösungswasser Verwendung finden, mit Kalk vollständig ausgefällt und der Niederschlag den neu zu bearbeitenden Laugen zugegeben. Die fertige Farbe ist je nach der Zusammensetzung der Lösung und des Fällungsmittels mehr oder weniger reich an Zinkoxyd. Bei Anwendung von Zinkvitriol und Kalk wird durch Zusatz von Chloriden, z. B. Kochsalz, eine an Zinkoxyd reichere Farbe erhalten.

Zur Entwässerung von Zinkchlorid erhitzt man nach O. J. Steinhart (D. R. P. Nr. 120 970) Zinkchlorid, dem alles Wasser, das durch einfaches Erhitzen ausgetrieben werden kann, ohne dass sich Zersetzung in Salzsäure und Zinkoxyd einstellt, entzogen worden ist, unter Vacuum bis zu seinem Schmelzpunkt. Es wird hierdurch eine sehr weitgehende, für die elektrolytische Zersetzung ausreichend vollkommene Entwässerung herbeigeführt, ohne dass merkliche Oxyd- oder Oxychloridbildung einträte.

Verfahren zur Darstellung eines trockenen, mit Wasser Kupfercarbonat-Ammoniumcarbonat liefernden Präparates von L. Scheid (D. R. P. Nr. 116 419) besteht darin, wasserfreies Kupfersulfat mit einer Ammoniumcarbonat gebenden Mischung, wie wasserfreies Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat zu mischen. Das erhaltene Product reagirt beim Behandeln mit Wasser nach den Gleichungen:

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 = CuCO_3 + Na_2SO_4$$
$$Na_2CO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + (NH_4)_2CO_3.$$

Es dient zur Bekämpfung und Vertilgung von Pflanzenparasiten, wie Blattläusen u. s. w.

Ein leicht in Wasser lösliches Sterilisations- und Desinfectionsmittel aus Metall nicht angreifenden Quecksilbersalzen, wie Quecksilbercyanid, Quecksilberoxycyanid, Quecksilberparaphenolsulfonat, erhält man nach M. Emmel (D. R. P. Nr. 121 656) dadurch, dass man diese Salze mit einfachen oder doppelkohlensauren Alkalien vermischt.

Maassanalytische Bestimmung des Bleisuperoxydes in der Mennige geschieht nach M. Liebig (Z. angew. 1901, 828) mit Hyposulfit.

Käufliches Kupferoxyd für Glasflüsse soll nach P. Drawe (Z. angew. 1901, 586) kein Oxydul enthalten, sich daher in verdünnter Schwefelsäure lösen.

Um Metallsulfate aus sulfidischen Erzen, welche neben Eisenbisulfid Sulfide des Zinks, Kupfers, Nickels u. dgl. enthalten, darzustellen, mischt man nach O. Meurer (D. R. P. Nr. 120 822) das Erz mit Alkalipolysulfiden oder Alkalimonosulfiden. Im letzteren Falle empfiehlt es sich, nicht fertig gebildetes Alkalimonosulfid anzuwenden, sondern das Alkalimonosulfid im Verfahren selbst zu erzeugen, was durch Anwendung einer Mischung, die beim Erhitzen Alkalimonosulfid gibt, z. B. Natriumsulfat und Kohle, geschehen kann. Die Mischung des Erzes mit Alkalipolysulfid oder Alkalimonosulfid wird in der Muffel oder einer analogen Einrichtung erhitzt und nach dem Erkalten an der Luft zum Zerfall gebracht und dann der Selbstoxydation überlassen. Zur Beschleunigung derselben findet vortheilhaft ein gelindes Erwärmen statt, das aber nicht so weit getrieben werden darf, dass eine Zersetzung der Sulfate eintreten würde, wie sie bei dem Abrösten der Eze im Allgemeinen eintritt. Die Ausführung der Selbstoxydation geschieht, indem man die

Mischung in dünner Schicht an der Luft ausbreitet. Die Masse erglüht von selbst, indem eine Oxydation eintritt. Die erkaltete oxydirte Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Man erhält in dieser Weise die gebildeten Sulfate der Metalle in Lösung. Im Rückstande bleibt neben Magnetkies Eisenoxyd zurück. Die Metallsulfate werden aus der gewonnenen Lösung durch Krystallisation erhalten. Die beigefügten alkalischen Salze können vor der Selbstoxydation der Masse durch Behandeln mit Wasser u. s. w. entfernt und wiedergewonnen werden.

Erdfarben aus seltenen Erden. Nach Chemische Fabrik Rummelsburg (D.R.P. Nr. 117 665) geben Praseodymsalze, deren Säureradical flüchtig oder durch hohe Temperatur zerstörbar ist, oder auch das Oxyd hinterlassen, beim Abrösten ein schwarzbraunes Pulver. Ein Gemisch von Ceriterden, das aus Cer, Lanthan, Neodym u. s. w. in beliebigen Verhältnissen besteht und ausserdem $^1/_2$ bis 1 Proc. Praseodym enthält, hinterlässt unter gleicher Voraussetzung ein hell röthlichbraun gefärbtes Pulver. Die Ceriterden können hierbei zum Theil durch andere seltene Erden oder auch durch Magnesia, Kalk, Aluminium, Baryt oder Strontianverbindungen ersetzt werden. In dem Maasse, in dem man den Praseodymzusatz erhöht, wird die Farbe des erhaltenen Pulvers dunkler, so dass man z. B. bei Darstellung von 100 Präparaten, die 1 Proc. oder 2 oder 3 bis 100 Proc. Praseodym enthalten, auch ebensoviele Farben vom hellen Rothbraun bis zum dunklen Schwarzbraun erhält. Die so gewonnenen Pulver sind Erdfarben von vorzüglicher Deckkraft. — Ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung solcher Farben ist der Monazitsand. Derselbe wird z. B. mit Schwefelsäure aufgeschlossen, in Lösung gebracht und die Erden mit Oxalsäure ausgefällt; ob aus den so erhaltenen Oxalaten der geringe Gehalt an Thorerde ausgezogen wird oder nicht, macht keinen Unterschied. Das so erhaltene Erdengemisch besteht in der Hauptsache aus Ceriterden und dürfte etwa 10 Proc. Praseodym enthalten. Dieses Gemenge wird am besten als Carbonat oder Oxalat so lange geröstet, bis eine constant bleibende rothbraune Färbung erreicht ist. — Um hellere Töne zu erzielen, muss man nach Maassgabe der vorstehenden Erörterung durch Zusatz anderer Erden den Praseodymgehalt herabsetzen, so würde z. B. ein Zusatz von 50 Proc. den Praseodymgehalt auf $6^2/_3$ Proc., ein Zusatz von 100 Proc auf 5 Proc. u. s. w. herunterbringen. — Um dunklere Töne zu gewinnen, muss Praseodym zugesetzt oder Cer, Lanthan, Neodym abgespalten werden, was nach verschiedenen bekannten Verfahren zu erzielen ist.

Die Darstellung eines von den übrigen seltenen Erden freien Thorpräparates geschieht nach E. Baur (D.R.P. Nr. 120 013) durch die fractionirte Fällung der unreinen neutralen Thorsalzlösungen mit löslichen Chromaten. Man erhält einen Niederschlag von chemisch reinem Thorchromat, wenn man unter starkem Rühren die Lösung eines Alkalichromates zu der nicht zu concentrirten, neutralen, u. U. zum Sieden erhitzten Lösung der Salze der seltenen Erden langsam

zutropfen lässt. Das sich ausscheidende Thorchromat ist goldgelb und krystallinisch. Man erkennt das Ende der Thoriumfällung im Allgemeinen an der Farbenänderung der entstehenden Niederschläge, indem die Chromate der anderen seltenen Erden theils von olivenbrauner, theils von rothbrauner, theils von gelbgrüner Farbe sind. Das erhaltene Thorchromat ist von Cer, Didym, Erbium, Yttrium, Gadolinium u. s. w. völlig frei und nach seiner Verarbeitung auf Nitrat zur Herstellung von Glühstrümpfen hervorragend geeignet. Die Leuchtkraft der mit so hergestelltem Thornitrat nach der üblichen Weise erzeugten Glühstrümpfe übertrifft diejenige der mit dem gewöhnlichen Handelsproduct erzeugten um 20 Proc. und darüber. — In eine 5proc., nicht chemisch reine Thoriumnitratlösung tropft man z. B. unter Rühren so viel 10proc. neutrale Kaliumchromatlösung, als zur Ausfällung des Thoriums als Chromat erforderlich ist. Den Endpunkt der Fällung erkennt man an einer Farbenänderung des ausfallenden Niederschlages ins olivenbraune bez. rothbraune. Das erhaltene Chromat kann mit Ammon- (oder Alkali-) Carbonat und Ammoniak in Thorhydroxyd verwandelt werden, wobei Ammonium- (bez. Alkali-) Chromat zurückgewonnen wird.

Salpetersaures Uranyl wird nach F. Janda (Oesterr. Bergh. 1901, 325) im Grossen vortheilhaft aus schwarzem Uranprotoxyd oder Uranmohr dargestellt. Ueber die Zusammensetzung dieses Präparates bestehen verschiedene Ansichten: Von Einigen wird dasselbe für schwarzes Urano-Uranyoxyd ($UO_2 . UO_3$) oder Uranpentoxyd (U_2O_5) und von Anderen für ein Gemisch von viel Uransesquioxyd ($2UO_3 . UO_2$) mit wenig Urandioxyd (UO_2) gehalten. Das Protoxyd wird aus ungewaschenem, citronengelbem Uranoxydammon in Stücken durch heftiges, längeres Glühen in zugedeckten Graphittiegeln im mit Holzkohle beheizten Windofen erzeugt. Das reine Ammonium-Uranat entspricht der Formel $(NH_4)_2U_2O_7 + 6H_2O$; das technische, gewaschene und bei 90° getrocknete Präparat enthält 83 bis 84 Proc. Uranoxyduloxyd. Die chemische Analyse einer Durchschnittsprobe des ungewaschenen, getrockneten Uranoxydammons ergab nachfolgendes Resultat:

Urantrioxyd	74,53
Vanadinsäure	Spur
Arsensäure	0,12
Eisenoxyd	0,08
Kalk	0,14
Magnesia	0,05
Ammon	2,07
Natron	5,02
Kali	0,67
Chlorammonium	7,04
Schwefeltrioxyd	1,05
Kohlensäure	0,44
Kieselsäure	0,19
Wasser und Verlust	8,60

Dasselbe wird geglüht, gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Nach der erforderlichen Concentration lässt man krystallisiren. Die

Krystallbildung wird begünstigt durch die Langsamkeit des Processes, was durch Aufstellen der Porzellanschalen auf Holzunterlagen oder Strohkränze und durch Bedecken mit Pappendeckeln angestrebt wird. Die Mutterlauge wird abdecantirt, und die Krystalle werden mit Hilfe eines Glaslöffels in grössere Steinzeugtrichter geschafft. Diese Trichter befinden sich auf einem Gestelle, und unter denselben sind Steinzeugtöpfe untergestellt, welche die von den Krystallen herabtropfende Mutterlauge aufnehmen. Die so gewonnenen Krystalle sind selten so rein, dass sie schon nach der ersten Krystallisation abgesetzt werden könnten. Sie müssen in der Regel zwei- bis dreimal umkrystallisirt werden, zu welchem Zwecke sie in warmem Wasser aufgelöst werden, und die Lösung erforderlichen Falles eingedampft und sodann neuerlicher Krystallisation unterzogen wird. Soll die Bildung schöner, säulenförmiger Krystalle befördert werden, so muss die Lösung stets entsprechend sauer gehalten werden.

Verfahren zur Darstellung löslicher, fester, krystallinischer, basisch schwefelsaurer Titandoppelsalze von der allgemeinen Formel:

$$TiO_2 . SO_3 + X_2SO_4,$$

worin X Natrium, Kalium oder Ammonium (NH_4) bedeutet, aus titansäurehaltigen Materialien bez. Abfallproducten von F. M. Spence (D. R. P. Nr. 123 860) ist dadurch gekennzeichnet, dass man derartige Materialien, um die Titansäure in löslicher Form zu erhalten, mit Alkalibisulfat schmilzt, die geschmolzene Masse mit kaltem oder heissem Wasser in Gegenwart von nicht weniger als etwa 10 Proc. freiem oder schwach gebundenem SO_3 behandelt, um ein Ausscheiden von Titansäure in unlöslicher Form zu vermeiden, und die erhaltene in geeigneter Weise von unlöslichen Bestandtheilen befreite Lösung bis zu einem spec. Gew. von etwa 1,4 eindampft. — Man mischt z. B. 1 Th. fein gepulverten Bauxitrückstand, welcher ungefähr 20 Proc. oder mehr Titansäure enthält, innigst mit 5 Th. etwa 36 Proc. freies oder schwach gebundenes SO_3 enthaltendem Natriumbisulfat bez. Rückständen von der Salpetersäurefabrikation oder gewünschtenfalls mit 1,5 bis 2 Th. Natriumnitrat, wobei man in diesem Falle die entsprechende Menge Schwefelsäure hinzufügt, um das Nitrat zu zersetzen und Natriumbisulfat mit dem erforderlichen SO_3-Gehalt zu bilden. Die Mischung wird in üblicher Weise ungefähr 3 Stunden lang in einem geeigneten Gefäss zweckmässig bei schwacher dunkler Rothglut, die in den meisten Fällen genügend ist, geschmolzen. Alsdann lässt man die Schmelze erkalten und behandelt sie mit der ungefähr 1,5fachen oder einer geringeren Menge kalten bez. heissen Wassers, so dass der freie oder schwach gebundene SO_3-Gehalt nicht unter 10 Proc. fällt. Die erhaltene Lösung wird dann in geeigneter Weise von dem unlöslichen Rückstand getrennt und bis zu einem spec. Gew. von ungefähr 1,4 eingedampft. Die Temperatur steigt hierbei auf ungefähr 110°.

Zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat wird nach W. H. Bresler (D. R. P. Nr. 120 317) bei einem

höheren Atmosphärendruck und entsprechend höherer Temperatur bei Gegenwart von Kohlensäure Strontiumsulfat mittels äquivalenter Mengen Alkalicarbonat und freier Kohlensäure quantitativ in Strontiumcarbonat übergeführt. Zur Ausübung des Verfahrens benutzt man zweckmässig ein mit Rührwerk versehenes Druckfass. Die fein gepulverte Cölestinmasse wird in diesem Behälter mit Wasser durchgerührt, darauf fügt man äquivalente Mengen Natriumcarbonat oder Bicarbonat hinzu, leitet CO_2 in das Gefäss und Dampf in den Mantel des Druckgefässes, so dass ein Druck von etwa 8 Atm. und die damit verbundene Temperaturerhöhung auf 175° entsteht. Unter diesen Bedingungen findet die Umsetzung schnell und vollständig statt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 121 973) wird in den Druckbehältern die Cölestinmasse anstatt mit Wasser, mit stark kochsalzhaltigem Wasser durchgerührt.

Zur Herstellung von Borsäure aus Rohboraten unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloraten lässt C. Moore (D. R. P. Nr. 118 073) das Rohborat in fein vertheiltem Zustande, zweckmässig unter Rühren o. dgl., in Wasser suspendirt, in die Mischung Chlor einleiten und die Borsäure vortheilhaft durch Abkühlung sich abscheiden. Das unreine Calcium- oder Magnesiumborat oder ein anderes Rohborat wird in feinem pulverförmigen Zustand in Wasser oder in einer von einer früheren Operation stammenden Mutterlauge zweckmässig in dem Verhältniss von ungefähr 275 g auf 1 *l* Wasser suspendirt. In diese Mischung wird Chlorgas eingeleitet, indem man sie in Bewegung hält. Während der Behandlung mit Chlor wird die Temperatur der Mischung zweckmässig bei 60 bis 80° gehalten.

Zur Verarbeitung der Eisenchlorürlaugen aus Verzinkereien verdampft man sie nach (K. Wülffing (D. R. P. Nr. 121 744) mit Eisenabfällen zur Trockne, löst das Eisenchlorür in Wasser, filtrirt und versetzt die klare Lösung von 1,05 bis 1,10 spec. Gew. mit Ammoniak bis zur theilweisen Sättigung. Hierauf wird einige Zeit hindurch gut umgerührt oder Luft durchgeleitet, aufgekocht und schliesslich nochmals etwas Ammoniak hinzugefügt. Das Eisen fällt vollständig als schwarzes Eisenoxyduloxyd aus, welches nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen ein sehr feines magnetisches Pulver bildet und wegen seiner Feinheit für viele industrielle Zwecke brauchbar ist. Das Filtrat von dem Eisenoxyduloxyd wird durch Eindampfen concentrirt behufs Gewinnung des Chlorammoniums in krystallisirtem Zustande.

Zur Darstellung von Natriumsuperoxydhydrat überlässt man nach G. F. Jaubert (D. R. P. Nr. 120 136) in einem geschlossenen Raum, der bei einer Temperatur von 15° feucht erhalten wird, Natriumsuperoxyd in dünnen Schichten (von ungefähr 1 cm Dicke) auf Glas- oder Porzellanplatten ausgebreitet sich selbst. Es ist vortheilhaft, von Zeit zu Zeit umzurühren, bis man den gewünschten Grad der Hydrirung erreicht hat, was dadurch festgestellt wird, dass man das Product vorher und nachher wiegt oder titrirt. Es ist vorzuziehen, die

Hydrirung bis auf 8 Mol. Wasser und sogar mehr für 1 Mol. Natriumsuperoxyd zu treiben, nichtsdestoweniger kann man die Hydrirung auch unter dieser Grenze aufhalten, so dass man alle intermediären Hydrate zu erhalten vermag.

Zur Darstellung von Hydrosulfitsalzen setzt man nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 119 676) zu Lösungen von Salzen des Bisulfits, z. B. von Natrium-, Kalium-, Ammonium-Bisulfit, schweflige Säure in wässeriger Lösung zu oder leitet in Gasform ein und trägt erst in diese Mischung den Zinkstaub ein, wobei zweckmässig die Menge der hinzuzufügenden schwefligen Säure so bemessen wird, dass sie der Hälfte der im angewendeten Bisulfit enthaltenen Gesammtmenge an schwefliger Säure entspricht. Hierdurch erreicht man, dass nicht nur die ganze Menge des im Bisulfit enthaltenen Alkalis an hydroschweflige Säure gebunden erhalten und daher voll ausgenutzt wird, sondern, dass auch die Bildung anderer verunreinigender Salze vermieden wird. — 25 k Natriumbisulfit 40° B. (aus welchem nach dem gewöhnlichen Verfahren praktisch so viel Hydrosulfit resultirt, dass damit etwa 4,92 k Indigo eben geküpt werden können), werden mit 54,1 k wässeriger schwefliger Säure von 4° B. (6proc.) versetzt, oder man setzt zu 25 k Natriumbisulfit 40° B. 50,85 *l* Wasser und leitet so viel gasförmige schweflige Säure ein, bis die Gewichtszunahme 3,25 k beträgt. Dann setzt man langsam unter Rühren 4,2 k Zinkstaub zu und sorgt durch Kühlung dafür, dass die Temperatur zwischen 30 bis 40° bleibt. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, rührt man noch einige Zeit und lässt dann 1 bis 2 Stunden stehen. Hiernach versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch, die aus 4,2 k gebranntem Kalk und 20 *l* Wasser bereitet ist, und rührt gut um. Man lässt zum Schluss noch mindestens 6 Stunden stehen und filtrirt durch eine Filterpresse. Man erhält so etwa 80 k einer Natriumhydrosulfitlösung (von 11° B.), welche im Stande ist, 9,85 k Indigo in Indigoweiss überzuführen (zu küpen). — Zur Darstellung von hochconcentrirtem Hydrosulfit mischt man 28,8 k Natriumbisulfit 40° B. mit 34,4 k einer concentrirten wässerigen schwefligen Säure von etwa 10 Proc. SO_2 (6 bis 7° B.) oder leitet in die mit 31 *l* Wasser verdünnte Natriumbisulfitlösung die entsprechende Menge gasförmige schweflige Säure ein. Alsdann fügt man unter Kühlung 4,8 k Zinkstaub allmählich hinzu, wie vorhin beschrieben. Man fällt das Zinkoxyd mit Kalkmilch aus, die aus 4,8 k gebranntem Kalk und 16 *l* Wasser bereitet ist, und filtrirt wie angegeben. Das im Natriumbisulfit enthaltene Alkali entspricht unter diesen Umständen gerade der gebildeten Menge hydroschwefliger Säure, so dass neutrales Natriumhydrosulfit gebildet wird. Man erhält so eine Lösung dieses Salzes, von der 10 k 1,99 k Indigo 100proc. zu lösen vermögen.

Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 125 303). Man kann das Verfahren des Pat. 112 483 (J. 1899, 331) auch auf die anderen löslichen Salze der hydroschwefligen Säure, wie diejenigen des

Zinks, Magnesiums, Chroms u. s. w. anwenden, welche erhalten werden, indem man Lösungen von Zink-, Calcium-, Magnesium-, Chrom- u. s. w. Bisulfit mit Zinkstaub oder anderen für die Hydrosulfitdarstellung üblichen Reductionsmitteln behandelt. Das Kochsalz wirkt hierbei nicht nur aussalzend, sondern unter Umständen auch gleichzeitig so, dass sein Natrium in die Zusammensetzung der Ausscheidungen mit eintritt in der Weise, dass Doppelsalze von der allgemeinen Formel $Me^{I}NaS_2O_4$ entstehen. So wird z. B. aus einer in der üblichen Weise mittels Zinkstaub dargestellten (noch nicht mit Kalk behandelten) Hydrosulfitlösung, welche neben Natriumhydrosulfit auch noch Zinkhydrosulfit bez. vielleicht Zinknatriumhydrosulfit enthält, durch Kochsalz festes Natriumhydrosulfit ausgeschieden; hingegen liefert beispielsweise Zinkhydrosulfitlösung (aus Zinkbisulfit und Zinkstaub ohne Behandlung mit Kalk u. dgl. dargestellt) beim Aussalzen mit Kochsalz ein Doppelsalz von der Formel $Zn(NaS_2O_4)_2$. Diese Doppelsalze haben wie die Alkalihydrosulfite die werthvolle Eigenschaft, dass sie leicht löslich in Wasser und sehr luftbeständig sind. — 1 hl Natriumhydrosulfitlösung wird direct, wie man sie durch Eintragen von Zinkstaub in Natriumbisulfitlösungen von z. B. 25° Bé. und Filtriren ohne Zusatz von Kalk u. dgl. erhält, mit 22 bis 25 k Kochsalz zweckmässig bei 50 bis 60° eingerührt. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumhydrosulfit in schönen Krystallen aus. — 1 hl einer Zinkhydrosulfitlösung, dargestellt aus Zinkbisulfit und Zinkstaub, oder aus Zinkbisulfit, wässeriger schwefliger Säure und Zinkstaub, oder aus wässeriger schwefliger Säure und Zinkstaub allein, werden auf 50 bis 60° erwärmt und unter Rühren oder Schütteln mit 20 bis 25 k Kochsalz versetzt. Der krystallinische Niederschlag entspricht annähernd der Formel $Zn(NaS_2O_4)_2$ und enthält Krystallwasser, welches bei 100 bis 110° entweicht.

Zur Darstellung von Fluoralkali- bez. Kieselfluoralkalisalzen wird nach R. Rienecker und W. Schmeisser (D. R. P. Nr. 116 848) Flussspath entweder für sich allein, wenn es sich darum handelt, Fluoralkali darzustellen, oder im Gemenge mit gepulverter Kieselsäure, wenn man Kieselfluoralkalisalze erhalten will, mit einem sauren schwefelsauren Alkalisalz (Alkalibisulfat) allmählich bis zur Rothglut erhitzt. Dabei wird Flusssäure bez. Kieselflusssäure frei. Nun laugt man den rückständigen Schmelzkuchen mit Wasser aus, sammelt das schwefelsaure Alkali in der Lauge an und setzt zu der Lösung die zuerst gewonnene Flusssäure bez. Kieselflusssäure zu, wodurch Fluoralkali bez. Kieselfluoralkali als Niederschlag gefällt wird.

Zur Darstellung von Alkalimetasilicat unmittelbar aus den bisher zur Herstellung von Polysilicat benutzten Producten (Sulfat, Sand und Kohle) ohne weitere Hinzugabe von Alkalioxyd wird nach D. Crispo und A. Mols (D. R. P. Nr. 125 388) eine Mischung von Alkalisulfat und Kohle in dem zur Bildung von Alkalisulfit erforderlichen Mengenverhältniss mit weniger als 3 Aeq. Kieselsäure auf 1 Aeq. schwefliger Säure erhitzt und dann bei höherer Temperatur mit Wasser-

dampf behandelt. — Man mischt 71 Th. Natriumsulfat, 30 Th. Sand und 24 Th. Kohle und bringt die Mischung in eine Steingutretorte, in welcher sie auf Rothglut erhitzt wird. Es verbindet sich ein Theil des Natrons unmittelbar mit Sand, um Natriumpolysilicat zu bilden. Ein anderer Theil wird in Natriumsulfid übergeführt, während der Schwefel sich in verschiedenen Formen entwickelt und verbrannt werden kann, um in schweflige Säure übergeführt zu werden. Wenn diese Reaction beendet ist, erhitzt man stärker und leitet Wasserdampf ein, wodurch das Alkalisulfid in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Das so erhaltene Alkalioxyd bez. Alkalihydroxyd bildet dann Metasilicat. — Um Kaliummetasilicat darzustellen, verwendet man in dem obigen Beispiel 87 Th. Kaliumsulfat an Stelle des Natriumsulfats, während man die anderen Mengenverhältnisse beibehält.

Verfahren zur Herstellung von trockenem, in Wasser leicht löslichem Alkalisilicat aus Alkalisilicatlösungen von C. Reim (D. R. P. Nr. 126 794) besteht darin, dass man die Lösung in Tropfen oder Strahlen oder Schichten theilt und diese Theile einer jeweilig im Wesentlichen nur so lange andauernden Verdampfung aussetzt, bis sie aus dem flüssigen eben in den festen Aggregatzustand übergegangen sind. Dieses kann z. B. dadurch erzielt werden, dass die Lösung aus einem Behälter mit sieb- oder rinnenartigem Ausfluss zu dem Mantel einer um ihre Achse stetig gedrehten, horizontalen Trommel tritt, welche so beheizt ist, dass während jeder einmaligen Drehung die dem Trommelmantel während dieser Zeit zugeführte Lösung fest wird. Damit die Hitzeeinwirkung bei Eintritt dieses Zustandes aufhört, stützt man gegen die Trommel eine Schabvorrichtung, welche die am Trommelmantel haftenden Alkalisilicattheile absprengt.

Verfahren zum Reinigen von Kieselerde, Silicaten, Thonerde oder Mischungen derselben von Eisen von W. Pilkington (D. R. P. Nr. 120 832) ist dadurch gekennzeichnet, dass man solche Materialien in fein zerkleinerter Form mit kohlenstoffhaltigem, zweckmässig gasförmigem Brennstoff erhitzt, bis die Eisenverbindungen zu metallischem Eisen reducirt sind, worauf der grössere Theil des Eisens mittels magnetischer Vorrichtungen und der zurückbleibende Theil durch chemische Mittel auf trockenem oder nassem Wege als Eisenchlorid entfernt wird.

Die Herstellung von Thonerde und schwefelsaurer Thonerde besprach J. Bronn (Z. angew. 1901, 844) in einem Vortrage.

Wasser.

Verfahren zur Prüfung von Trinkwasser von H. Erdmann (D. R. P. Nr. 119 062) ist dadurch gekennzeichnet, dass zum Zwecke des colorimetrischen Nachweises geringer Mengen salpetriger Säure Amidonaphtolsulfosäuren verwendet werden. (Dass man sich

eine einfache analytische Reaction patentiren lässt, ist sonderbar; vgl. J. 1900, 500).

Verfahren zur Enteisenung von Grundwasser durch Zuführung von sauerstoffhaltigem Wasser von G. Oesten (D. R. P. Nr. 125 395) ist dadurch gekennzeichnet, dass letzteres dem Grundwasser über der Erde beigemischt wird [1]).

Wassersterilisirung durch ozonisirte Luft nach Abraham und Marmier bespricht F. Krall (Elektr. Z. 8, 99). Die Luft wird mittels stiller Entladungen ozonisirt, die auf 40 000 V. umgeformter Wechselstrom unterhält. Getrocknet streicht sie durch das ihr entgegen rieselnde Wasser und vernichtet (angeblich) alle pathogenen Keime bis auf einige des unschädlichen Heubacillus (Bacillus subtilis). Das Verfahren ist in Lille eingeführt. Mit einer Pf.-Stunde werden 20 g Ozon erzeugt; da zur Sterilisirung von 1 *l* Wasser 5,8 g Ozon nothwendig sind, für dessen Herstellung also 0,29 Pf.-Stunden genügen, so kostet die Sterilisirung von 1 cbm bei einem Preis der Pf.-Stunde von 6 Pfg. 1,74 Pfg.

Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit ozonisirter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasmischungen, wobei die angewendete Ozonluft zum Zwecke ihrer wiederholten Benutzung fortgesetzt nach Beimischung von Sauerstoff oder Luft von Neuem in den Ozonapparat eingeführt wird, von E. Dilian (D. R. P. Nr. 124 238) ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhaltung einer möglichst gleichen Ozonconcentration die Leitung der Ozonluft in einem über den Ozonapparat und den Apparat zur Behandlung der Flüssigkeit geschlossenen Kreislauf geschieht, dem an einer Stelle beständig eine geringe Menge reinen Sauerstoffes oder eines sauerstoffreichen Luftgemisches zugeführt wird und an einer anderen Stelle dem Ozonapparat eine entsprechende Menge des ozonhaltigen Luftgemisches entweichen kann [2]).

Verfahren zur Reinigung von Wässern beliebiger Art durch unlösliche Manganate von J. H. Lavollay (D. R. P. Nr. 124 986) ist dadurch gekennzeichnet, dass letztere in fein vertheiltem Zustande dem Wasser beigemischt und der Wirkung eines zugeleiteten elektrischen Stromes ausgesetzt werden.

Verfahren zum Reinigen und Weichmachen von Wässern von C. Schierholz (D. R. P. Nr. 124 373) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Rohwässer mit einem solchen Ueberschuss von Kalk versetzt werden, dass letzterer gerade hinreicht, ausser Kohlensäure, Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Thonerde nnd einem Theil der organischen Substanz auch die Magnesia gänzlich abzuscheiden, und mit soviel Soda, als der Menge der alsdann in Lösung befindlichen vom Calciumcarbonat

---

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. 3. Aufl. (Berlin 1902.)

2) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers, 2. Aufl. (Braunschweig 1902.)

verschiedenen Calciumverbindungen entspricht, worauf die derart „vorgereinigten“ und noch schwach alkalischen Wässer genau mit Oxalsäurelösung neutralisirt werden.

Sauerstoffgehalt des Wassers für Fische. Versuche von J. König und B. Hünnemeier (Z. Unters. 1901, 386) ergaben, dass die Fische, besonders Karpfen, die auch in einem nicht fliessenden Wasser gut gedeihen, mit einem sehr geringen Gehalt an Sauerstoff im Wasser fortkommen können; erst bei einem Gehalt von 0,4 bis 1,0 Vol.-Proc. Sauerstoff im Wasser sind die Fische eingegangen oder zeigten sie Krankheitserscheinungen. Diese traten aber ein unter sonst aussergewöhnlichen Verhältnissen, d. h. in einem Wasser, welches durch die eigenen gasförmigen wie festen Ausscheidungen der Fische nachtheilig verändert war und wobei auch die überstehende Luft nur noch eine geringe Menge (etwa $^1/_4$ der regelrechten Menge) Sauerstoff enthielt. Unter natürlichen Verhältnissen, d. h. in einem fliessenden Wasser wird daher die zum Leben der Fische nothwendige Menge Sauerstoff noch niedriger liegen.

Sauerstoff und Kohlensäure im Fischwasser. Von J. Kupzis (Z. Unters. 1901, 631) wurden u. a. in ein gewöhnliches Aquarium von 80 bis 90 *l* Wasserinhalt am 8. Dec. 1899 72 Weisslinge, 14 Kaulbarsche, 16 Gründlinge, 20 Flussbarsche und 26 Brachse (Gewicht 8 bis 20 g) eingesetzt. Das Wasser wurde nur dann gewechselt, wenn die Sauerstoffmenge bis zu 1 cc im Liter gesunken war, was zuweilen zweimal täglich der Fall war. Aus diesem Aquarium wurden täglich je nach Bedarf 5 bis 10 Fische zu Versuchen verwendet. Am 10. März 1900, d. h. nach 3 Monaten, waren im Aquarium noch 86 Fische vorhanden. Während der ganzen Zeit waren nur einmal 8 Weisslinge, 4 Barsche und 3 Kaulbarsche todt gefunden worden. Dies geschah wegen vernachlässigter Sauerstoffcontrole, da die Menge des gelösten Sauerstoffs nur 0,68 cc im Liter betrug. Die übrigen Fische hatten Rückenlage angenommen oder befanden sich unmittelbar unter der Oberfläche des Wassers, begierig nach Luft schnappend. Jedoch nach Sauerstoffzufuhr erholten sie sich sehr bald. 4 Rothaugen lebten im Aquarium bereits mehr als 2 Jahre und hatten sogar beträchtliche Grösse erreicht. — Um festzustellen, welche Sauerstoffmengen nicht mehr hinreichend sind, das Leben der Fische zu unterhalten, setzte man einige Fische in ein 2 *l* Wasser enthaltendes Glasgefäss und bedeckte dasselbe hermetisch mit einer Glasplatte. Die Fische fingen an unter der Wasseroberfläche zu schwimmen, wenn das Wasser enthielt im Liter an Sauerstoff: siehe Tabelle I. S. 535.

Dieselben Fische starben, wenn das Wasser im Liter enthielt an Sauerstoff: siehe Tabelle II. S. 535.

Diese Versuche zeigen, dass bei den Fischen bei einem Sauerstoffgehalt von ungefähr 1 cc auf 1 *l* sich ein Unwohlsein derselben bemerkbar macht, bei 0,5 bis 0,8 cc auf 1 *l* dagegen — je nach der Individualität und der Art — die Fische zu Grunde gehen. Die Versuche

I. Art der Fische	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc
Weisslinge .	10,0	11°	1,02	10,5	11°	0,97	11,0	10°	1,00	12,0	12°	1,10
Gründlinge .	11,0	12°	0,90	14,0	11°	0,87	13,5	13°	0,80	11,0	12°	1,00
Kaulbarsche	12,0	11°	0,98	10,0	12°	1,20	11,5	11°	0,78	10,0	12°	1,00
Flussbarsche	8,0	12°	0,92	9,5	13°	0,90	11,0	13°	0,87	10,0	11°	0,93
Rothaugen .	9,5	13°	0,85	10,0	13°	0,80	12,0	12°	0,83	13,0	13°	0,97
Brachse . .	11,0	10°	0,74	15,5	10°	0,83	12,0	11°	0,88	12,0	12°	0,89
Mittel .	—	—	0,90	—	—	0,93	—	—	0,85	—	—	0,98

II. Art der Fische	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc	Gewicht d. Fisches g	Temp. des Wassers	Sauerstoff cc
Weisslinge .	10,0	12°	0,72	10,5	12°	0,74	11,0	11°	0,80	12,0	14°	0,58
Gründlinge .	11,0	14°	0,64	14,0	11°	0,59	13,5	11°	0,64	11,0	11°	0,61
Kaulbarsche	12,0	14°	0,72	10,0	14°	0,68	11,5	13°	0,64	10,0	14°	0,77
Flussbarsche	8,0	12°	0,71	9,5	13°	0,66	11,0	12°	0,74	10,0	13°	0,78
Rothaugen .	9,5	13°	0,54	10,0	11°	0,57	12,0	12°	0,67	13,0	11°	0,63
Brachse . .	11,0	11°	0,54	11,5	12°	0,58	12,0	12°	0,62	12,0	11°	0,62
Mittel .	—	—	0,65	—	—	0,64	—	—	0,69	—	—	0,66

wurden bei einer Temperatur von 6 bis 14°, gewöhnlich aber bei 10 bis 12° ausgeführt [1]).

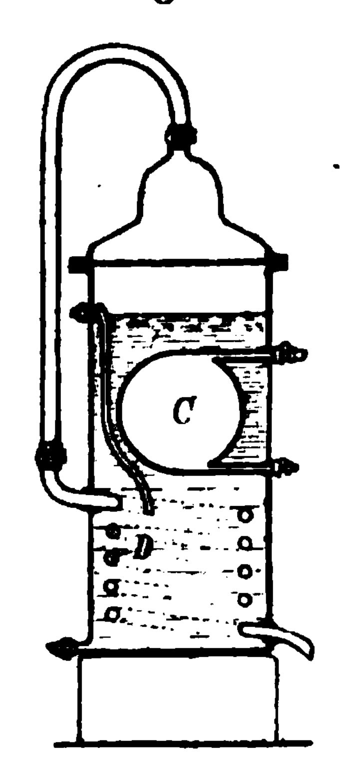
Bei dem Verfahren zur Reinigung von Abwässern von R. Claus (D. R. P. Nr. 116 363 und 116 623) werden die durch Berieselung und darauf folgende Fällung mit Eisen- bez. Thonerdesalzen einerseits und Kalk andererseits vorgereinigten Wässer nach der letzteren Behandlung mit Chemikalien durch eine Reihe von mit Ueberlaufrändern und Sammelrinnen am oberen Rand versehenen Klärbassins geleitet. Dies geschieht so, dass die Wässer von unten her in die einzelnen Bassins eintreten, um beim Ueberfliessen der Ueberlaufränder der Sammelrinnen mit Luft gesättigt zu werden, wodurch eine Verringerung der sonst erforderlichen Rieselflächen im Vorverfahren ermöglicht werden soll.

Destillirapparat für Flüssigkeiten, insbesondere zur Gewinnung reinen Wassers. Nach Mürrle (D. R. P. Nr. 117 271) werden

1) Ausführlich über Fische und Industrieabwasser in F. Fischer: Das Wasser, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer (Berlin 1902) S. 45.

Verdampfer *C* (Fig. 199) und Condensator *D* zwar in demselben die zu destillirende Flüssigkeit enthaltenden Behälter, aber getrennt über, neben oder in einander angeordnet.

Fig. 199.



Nach O. Freysolt (D. R. P. Nr. 118497) wird die vorgewärmte und in bekannter Weise in Schleudertrommeln von den festen Schwimmkörpern und Abfallstoffen getrennte Kanalflüssigkeit, nachdem ihr ein geeignetes Klärmittel zugeführt ist, in eine Reihe düsenförmiger Vorkammern geleitet, welche sich in den beheizten Verdunstungskammern paarweise gegenüberstehen, und in welche Strahlrohre (Dampf, Druckluft) münden, welche die Kanalflüssigkeit in zerstäubtem Gegenstrom auf einander treffen lassen. Sie wird dadurch (angeblich) in flüssige und dampfförmige Bestandtheile zerlegt, erstere werden aber unmittelbar unter der Düsenmündung einer weiteren zerstäubenden Einwirkung des aus Leitungen austretenden secundären Luftstromes ausgesetzt. Die hierbei verdunstende Flüssigkeit wird durch eine Gebläsepumpe abgesaugt und in bekannter Weise durch Reinigungsflüssigkeiten in die neu hinzutretende Kanalflüssigkeit vorwärmende Rohrleitungen geleitet, wo sie condensirt und als gereinigtes Abwasser dem Flusslauf zugeführt werden kann (?).

Der Ablaufvermittler von O. Asch (D. R. P. Nr. 119486) wird in dem betreffenden Klärbecken am Ablaufende desselben so befestigt, dass seine Oberfläche um etwa 1 bis 2 mm unter derjenigen Horizontalebene zu liegen kommt, in welcher man den Wasserspiegel des Beckens zu halten wünscht. Der Apparat besteht zunächst aus oben offenen Längsrinnen *a* (Fig. 200 und 201). Zwischen diesen befinden sich durch die Entfernung der Rinnen *a* von einander gebildete, oben und unten offene Schlitze *b*. Durch letztere tritt das abzuführende Wasser von unten nach oben hindurch und stürzt, an der Oberkante der Rinnen angekommen, über die beiden Kanten *e* der Rinnen hinweg in dieselben hinein. Der Gesammtquerschnitt der Schlitze *b* muss etwas grösser sein als der Durchflussquerschnitt des Beckens, damit in den Schlitzen die Durchflussgeschwindigkeit, wie sie für das Becken festgesetzt ist, trotz der Reibung der Flüssigkeit an den Wänden der Schlitze nicht vergrössert wird. Darnach bestimmt sich bei einer willkürlich angenommenen Länge der Schlitze deren Breite.

Fig. 200.

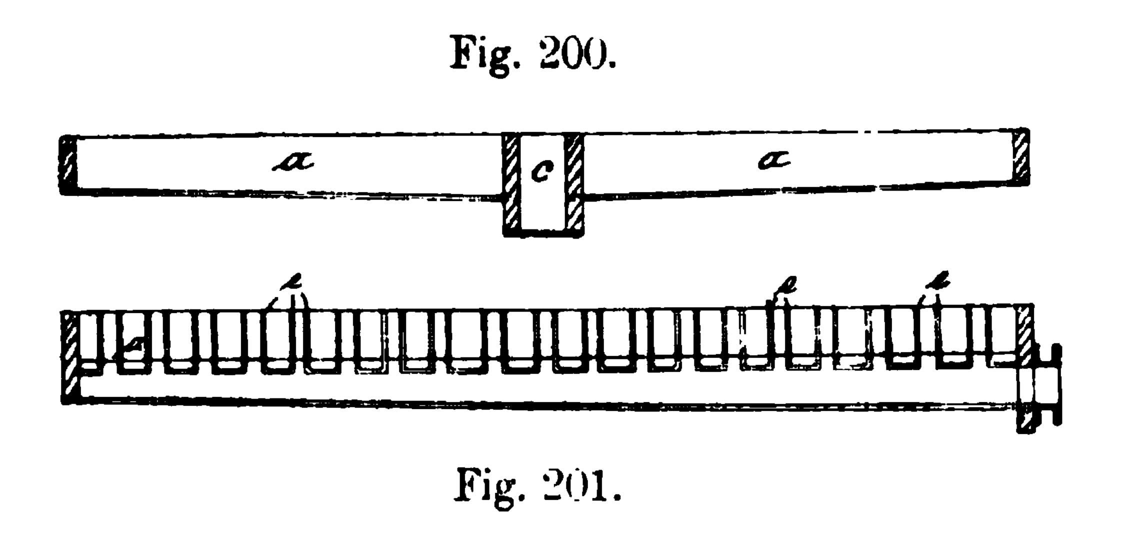


Fig. 201.

Mineralwasser. Zum Abschluss von Luft für Mineralwässer in offenen Sammelbehältern lässt E. Koch (D.R.P.Nr. 124795) Kohlensäure an der Oberfläche ausströmen.

Apparat zum Abfüllen natürlicher eisenhaltiger Mineralwässer unter Luftabschluss von K. Buchhold (D.R.P. Nr. 122 235).

Gefässverschluss zur Einführung unter Druck stehender Kohlensäure oder anderer Gase in Flüssigkeiten von Gonzenbach (D. R. P. Nr. 116 362) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Aussenwand des hohlen, die Gaskapsel aufnehmenden Verschlusskopfes mit einem Gewinde versehen ist, auf welchem ein drehbarer Ring verschraubt werden kann, der haken- oder klammerartige, unter den Verstärkungsring des Gefässhalses greifende Körper trägt.

Vorrichtung zur Erzeugung von gashaltigen Getränken in Siphonflaschen von E. Delbecchi (D. R. P. Nr. 123 615) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine das verflüssigte Gas enthaltende Kapsel unter Vermittelung eines abnehmbaren, die zum Oeffnen der Kapsel dienende Spitze enthaltenden Stutzens auf den Entleerungsstutzen der Siphonflasche abnehmbar aufgeschraubt oder sonst in geeigneter Weise auf ihm abnehmbar befestigt ist.

Druckregler für Vorrichtungen zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen von Fischer & Kiefer (D. R. P. Nr. 122 741 u. 122 742) ist dadurch gekennzeichnet, dass vor der Ausmündung des Flüssigkeitseintrittsrohres in dem Sättigungsraum ein durch das eintretende Wasser in Drehung versetztes Rad o. dergl. angebracht ist, welches bei seiner Drehung einen an der Sättigungsgehäusewandung drehbar befestigten Hebel bewegt, derart, dass je nach der Eintrittsgeschwindigkeit und der Menge der Flüssigkeit ein Ventil entsprechend oft geöffnet wird, um den Ueberdruck im Sättigungsraum und in demselben sich sammelnde specifisch leichtere, aus der Flüssigkeit ausgeschiedene Gase (z. B. Luft aus dem Wasser) entweichen zu lassen.

Verfahren zum Imprägniren von Flüssigkeit mit Gasen von Ch. Vogt (D. R. P. Nr. 120 589), darin bestehend, dass die Flüssigkeit mittels einer Düse in Staub- oder Nebelform in den mit dem Gase gefüllten Raum eingetrieben wird.

Apparat zum Sättigen von Flüssigkeit mit Gas unter Druck, insbesondere zum Sättigen von Wasser mit Kohlensäure, der New Era Carbonator Comp. (D. R. P. Nr. 116 361) ist gekennzeichnet durch ein in den Weg der unter Druck in den Apparat einströmenden Flüssigkeit eingeschaltetes Verzögerungsstück, durch welches bewirkt wird, dass bei der Entnahme gesättigter Flüssigkeit das Nachströmen frischer Flüssigkeit in geringerem Maasse als das Ausströmen der gesättigten Flüssigkeit stattfindet, zu dem Zweck, eine vorübergehende Druckverminderung in dem Apparat hervorzurufen und dadurch auch dem Gas den Eintritt zu gestatten.

Entlüftungsvorrichtung für Apparate zum Mischen von Gasen und Flüssigkeiten, bei welcher das Entlüftungs-

ventil nach jedesmaliger Umdrehung eines Zahnrades geöffnet wird, von D. Boyle (D. R. P. Nr. 115 756 u. 123 650) ist gekennzeichnet dadurch, dass das unter Gewichts- oder Federdruck stehende Ventil sich nach aussen öffnet und so gleichzeitig als Sicherheitsventil zur Wirkung kommen kann.

Mineralwasserapparat von M. Luhmann (D. R. P. Nr. 120 590). Das zu imprägnirende Wasser wird mittels einer Druckpumpe, gegebenenfalls auch unmittelbar aus einer Hochdruckwasserleitung, durch das Leitungsrohr *d* (Fig. 202) bei geöffnetem Ventile *e* oben in den Sättigungsraum *b* eingeführt, woselbst es durch eine Füllung von Bimssteinkoksstücken oder sonstigen geeigneten Stoffen herabrieselt und die von unten emporsteigende, durch die Leitungsrohre *f* und *g* mit einem genügenden Drucke eingetriebene Kohlensäure absorbirt. Das so zum ersten Male mit Kohlensäure imprägnirte Wasser fliesst bei geöffneten Ventilen *h*, *i* und *k* durch das Rohr *l* in das Wassergefäss *a*, woselbst, nachdem sich eine genügende Menge angesammelt hat, mit Hilfe des Zumischers *c* von bekannter Einrichtung die erforderlichen Salzmischungen zugesetzt werden. Durch Einblasen von Kohlensäure durch das Rohr *f* wird die Mischung der Salzlösungen mit dem Wasser bewirkt. — Um das Mineralwasser in gründlichster Weise mit Kohlensäure zu sättigen und vollständig vom Luftgehalt zu befreien, lässt man es in dem Maasse, als es durch das Rohr *m* der Abfüllvorrichtung zugeführt wird, zum zweiten Male den Absorber langsam durchströmen. Dieses geschieht dadurch, dass man die Ventile *e*, *h* und *k* schliesst, das Ventil *n* öffnet, und zwar so weit, dass durch die Leitung *o d* so viel Wasser unter Einwirkung des Kohlensäuredruckes oben in den Absorber *b* getrieben wird, als durch *m* nach dem Abfüllapparate abfliesst. Der Stand des Wassers ist durch die Wasserstandsgläser *p* und *q* in den beiden Gefässen *a* und *b*

Fig. 202.

d

g

zu erkennen. Man richtet es mit Hilfe der Ventile *i* und *k* so ein, dass in *a* stets der durch das Reducirventil geregelte Druck der Kohlensäure, dagegen in *b* ein etwas verminderter Druck vorhanden ist. Zur Erkennung des Druckes ist sowohl *a* als auch *b* leicht mit dem Manometer *r* abwechselnd in Verbindung zu bringen.

Apparat zum Sättigen von Wasser mit Kohlensäure oder allgemein von Flüssigkeiten mit Gasen, bei welchem nach der Füllung des Sättigungsbehälters mit Rohwasser die Abstellung der Rohwassersaugeleitung und die Circulation des mit Kohlensäure gesättigten Wassers durch Vermittelung einer stetig arbeitenden Pumpe selbstthätig erfolgt, von G. Friess (D. R. P. Nr. 124 372) ist gekennzeichnet durch einen um eine hohle Drehachse beweglichen doppelarmigen Umschlaghebel, dessen einer hohler Arm zur Ansaugung des Wassers aus dem unteren Theile des Sättigungsbehälters dient und zu dem Zwecke mit dem Gehäuse eines zu dem Saugeraume der Pumpe führenden, hohlen Hahnkükens gelenkig verbunden ist, während der andere volle Arm des Umschlaghebels endständig mit einem Hohlgefäss ausgerüstet ist, welches sich bei der Ueberschreitung des höchsten Flüssigkeitsstandes von dem Sättigungsbehälter aus mit Wasser füllt, bei tiefstem Stande der Flüssigkeit aber selbstthätig entleert und entsprechend seinem Auf- und Niedergange mit Hilfe einer Zugstange das Hahnküken so in Drehung versetzt, dass es einmal aus der Rohwasserleitung, das andere Mal aus dem Sättigungsbehälter Wasser aufzunehmen vermag.

V. Gruppe.

Apparate u. dgl.

Elektrischer Schmelzofen der Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. (D. R. P. Nr. 119541). Der zwischen den Endelektroden herrschende Spannungsunterschied wird durch passend zwischen diesen angeordnete blanke Elektroden, d. h. solche Elektroden, die mit den ersteren nicht unmittelbar in leitender Verbindung stehen, in mehrere Theile getheilt, so dass der Schmelzprocess in mehreren hinter einander geschalteten Reactionsherden vor sich geht. Ueber einer Wanne aus Kohlenziegeln *a* (Fig. 203), die mit einem der beiden Anschlüsse für den Betriebsstrom verbunden ist, werden die Zwischenelektroden über einander aufgebaut. Jede derselben besteht zweckmässig aus zwei Kohlenblöcken *b*, welche den Kohlentrichter *d* tragen. Die einzelnen Elektroden werden durch isolirende, feuerbeständige Stützen *e* in solchem Abstand von einander gehalten, dass die enge Mündung eines oberen Trichters in die weite Oeffnung eines unteren Trichters hineinragt, letzteren jedoch nicht berührt. Die zweite Anschlussstelle für den Betriebsstrom wird durch den in den obersten Trichter isolirt hineingesenkten Kohlenblock *f* gebildet, zu dessen beiden Seiten die Beschickung durch die in der Decke des Ofens vorgesehene Oeffnung *g* eingeführt wird. Die Reaction kann in bekannter Weise durch einen die beiden Endelektroden verbindenden Erhitzungswider-

Fig. 203.

stand *k* eingeleitet werden, der im Verlauf des Processes aufgezehrt wird. Der Strom fliesst hierbei in der durch Pfeile angedeuteten Richtung. Man sieht daraus, dass mehrere hinter einander geschaltete, aber in einander übergehende Reactionsherde entstehen, in welchen die Reaction des Schmelzgutes allmählich erfolgt, indem sich das letztere von einem Herde in den andern bewegt, wodurch die Trichterform der Elektroden verhindert wird, dass das aus einem Trichter ausfliessende Gut über die Kante des folgenden Trichters fliesst.

Vorrichtung zur Regelung von Stromstärke und Spannung für elektrische Schmelzöfen mit Widerstandserhitzung derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 119899) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die feststehenden Elektroden nach Maassgabe ihres Abbrandes zur Constanterhaltung des inneren Ofenwiderstandes ein beweglich angeordnetes Kohlenstück eingeführt wird. Zwischen den fest mit den Stromzuführungen verbundenen wagrechten Elektroden *c* und *e* (Fig. 204) des Schmelzofens *o* befindet sich das Schmelzgut *s*. Senkrecht über dem Reactionsherd ist getrennt von den Stromzuführungen an einem Flaschenzug o. dgl. ein Kohlenstück *k* befestigt, dessen Breite etwas geringer als der Zwischenraum zwischen den beiden feststehenden Elektroden ist. Bei Beginn des Schmelzprocesses befindet sich das Kohlenstück *k* ausserhalb des Reactionsherdes; brennen die feststehenden Elektroden ab, und steigt in Folge dessen der innere Widerstand, so wird das Kohlenstück *k* dem Abbrande der Elektroden entsprechend allmählich gesenkt, bis es endlich vollständig zwischen die beiden Elektroden *c* und *e* hineinragt, wie durch die Stellung k^1 auf der Zeichnung angedeutet ist. Zur Fortsetzung der Arbeit müssen dann die beiden stromzuführenden Elektroden in ihre ursprüngliche Stellung zurückgeführt und das Kohlenstück *k* wieder gehoben werden.

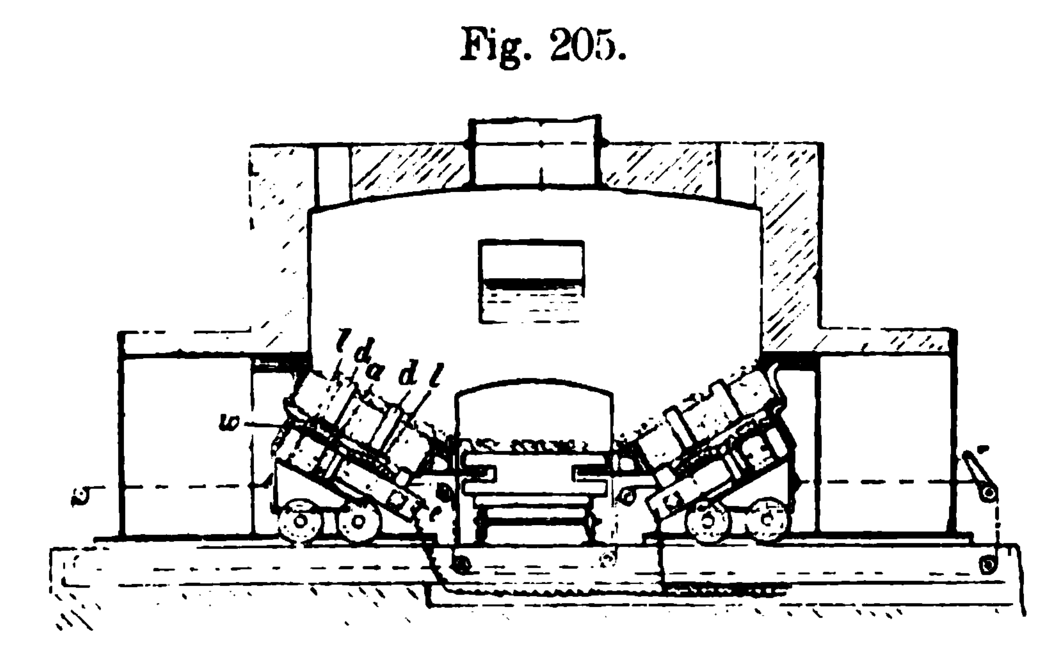
Fig. 204.

Elektrodenfassung für die Stromzu- und -ableitung bei elektrischen Oefen von R. Ch. Contardo (D. R. P. Nr. 124788) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode von einem aus einzelnen Segmentstücken bestehenden Metallcylinder umgeben ist, dessen Segmentstücke durch übergezogene Ringe mit Druckschrauben gegen die Elektrode gedrückt werden, und dass jedes dieser Segmente mit einer Litze des Leitungskabels verbunden ist.

Elektrischer Ofen zum ununterbrochenen Schmelzen bez. Erhitzen von Materialien, bei welchen ein Verlust an umgesetztem Product und an mit letzterem den Ofen verlassenden, nicht umgesetzten Beschickungsbestandtheilen durch Oxydation verhütet wird. von W. Borchers (D. R. P. Nr. 121 225) ist dadurch gekennzeichnet, dass der unterhalb der Schmelzzone liegende schachtartig verlängerte, in eine erweiterte Sammelkammer mündende Theil mit einer geeigneten Kühlvorrichtung und einer das Vorrücken des Schmelzproductes regelnden Hemmwalze versehen ist.

Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Theil der muldenförmigen Ofensohle bilden. Nach Ch. A. Keller (D. R. P. Nr. 122 271) wird die muldenförmige Ofensohle zum Theil von den Elektroden gebildet, die behufs Regelung der Spannung oder Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können. Jede der Elektroden besteht aus einer Anzahl von Kohlenstäben *d* (Fig. 205), die lose auf Kohlenblöcken *l* lagern. Letztere sind in den Wagenkasten *w* eingebaut, der durch ein Gewölbe *a* in einen unteren und oberen Theil zerfällt. Durch das Gewölbe *a* ragen die Kohlenblöcke *l* mit ihrem oberen Ende hindurch, während sie an ihrem unteren Ende mit dem Stromzuleitungs- bez. Stromableitungsstreifen *e* verbunden sind. Der Raum zwischen den Kohlenstäben *d* ist mit Kohlenpulver ausgefüllt. Wenn das Schmelzgut im erstarrten Zustande aus dem Ofen entfernt wird, können sich die Kohlenstäbe *d* von den Kohlenblöcken *l* leicht loslösen, so dass die Entfernung des erstarrten Gutes schnell stattfinden kann.

Fig. 205.



Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen von O. Vogel (D. R. P. Nr. 120 831) ist dadurch gekennzeichnet, dass diese in mehreren Lagen über einander derartig angeordnet sind, dass zwischen je zwei Widerstandsstäben der oberen Lage ein solcher der darunter liegenden Lage sich befindet, zu dem Zwecke, zwischen den oberen Widerständen herabfallendes, ungeschmolzen gebliebenes Gut hier zum Schmelzen zu bringen.

Elektrischer Schmelzofen. Nach G. Brandt (D. R. P. Nr. 119 487) wird der Ofenschacht von einem eisernen Unterbau getragen. Den Schmelzherd bildet der aus Kohle hergestellte Trichter, welcher aus den Theilen *c* (Fig. 206) besteht. Durch den oberen Polring *d* erfolgt die Zuleitung des Stromes zu der Trichterwandung, wäh-

rend der untere Polring *e* mit der Ableitung des Stromes verbunden ist. Die Wandung des Trichters ist somit zwischen den beiden Polringen fest eingespannt und wird von dem sie durchfliessenden elektrischen Strom erhitzt. Die Dicke der Trichterwandung ist am unteren Trichterende dieselbe wie in der oberen Hälfte des Trichters. Nur da, wo die Theilstücke des Trichters zusammenstossen, ist der grösseren Festigkeit wegen ein dickerer Flantsch angebracht. Der trichterförmige Herd befindet sich in einem abgeschlossenen Raume, aus dessen Wand *l* eiserne Winkel *h* als Träger der Porzellanisolatoren *g* hervorstehen, auf denen die die Last des Trichters aufnehmenden Ringe *f* ruhen.

Oeldichte Stromzuführungsvorrichtung für elektrische Heizkörper, welche mit organischen Stoffen von hohem Schmelz- oder Siedepunkt, wie Oel, Paraffin u. dgl. gefüllt sind, nach der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft (D. R. P. Nr. 117 174) ist dadurch gekennzeichnet, dass von zwei conischen Dichtungskörpern der eine mit der Dichtungschraube fest verbunden ist,

Fig. 206.

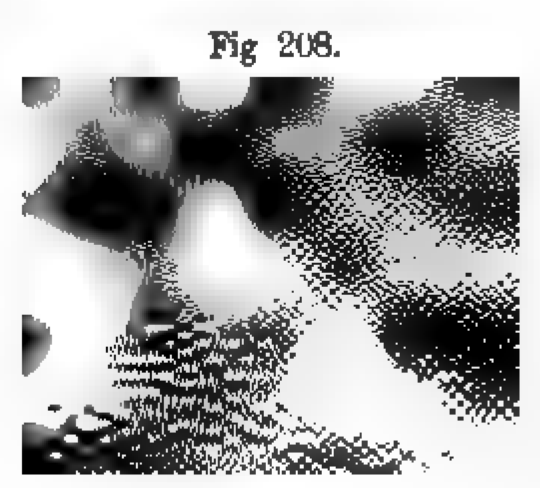
Fig. 207.

während der andere auf derselben lose mit Spielraum sitzt und durch eine besondere Mutter angezogen wird, zu dem Zweck, beide conischen Dichtungskörper conaxial mit ihren Dichtungsflächen anziehen zu können. Der Contactstift *a* (Fig. 207) trägt einen conischen Ansatz *b* und ist an seinem anderen Ende mit einem Schraubengewinde *d* versehen. Ueber dieses Ende wird der Dichtungsconus *e* geschoben. Die geschliffenen conischen Flächen der Dichtungskörper *b* und *e* passen genau in die Schleifflächen *f* und *g* der Wand *i*. Die cylindrische Bohrung *h* der Wand *i* ist genügend weit, um die isolirende Füllung aufzunehmen, die im vorliegenden Falle aus pulverförmigen, feuerfesten Isolationsstoffen bestehen kann. In die conischen Aushöhlungen *f* und *g* werden genau passende und feuerbeständige Isolationshülsen *k* geschoben. Durch das Festziehen der Mutter *l* werden die beiden conischen Dichtungskörper *b* und *e* fest gegen die Dichtungsflächen *f* und *g* gepresst, wodurch eine gute Abdichtung erzielt wird. Der Heizdraht kann mit dem Contact-

stift *a* durch eine Mutter oder in sonst geeigneter Weise verbunden werden.

Die selbstthätige Stromausschaltung für Kochapparate von W. C. Heräus (D. R. P. Nr. 123 513) besteht aus einem Stöpsel *a* (Fig. 208) aus Speckstein oder anderem nicht leitenden Stoff. Dieser Stöpsel ist an zwei gegenüberliegenden Seiten mit Contactschienen *b* und *c* versehen, mit welchen er zwischen die mit der Leitung verbundenen Contactfedern *h*, die an dem Gefässboden befestigt sind, gesteckt werden kann. Die beiden Streifen *a* und *c* setzen sich am oberen Stöpselende fort und sind dort durch ein leicht schmelzbares Loth *d* mit einer aus leitendem Stoff bestehenden Brücke *e* leitend verbunden. Diese Brücke steht unter dem Einfluss einer Feder *f*, welche bestrebt ist, die Brücke nach innen zu ziehen, was aber von dem an beiden Seiten der Brücke angebrachten Loth verhindert wird. Der Stöpsel wird derart eingesetzt, dass er mit seinem unteren Ende fest am Boden des Kochtopfes anliegt und von diesem nur durch ein zwischengelegtes sehr dünnes Glimmerplättchen elektrisch isolirt ist. Wird nun der Boden zu stark erhitzt, so schmilzt das die Brücke haltende Loth, und die Brücke wird von der Feder *f* in das Innere des hohlen Specksteinstöpsels gezogen, wodurch der Stromkreis unterbrochen wird, und die Erhitzung des Topfes aufhört. Durch Einsetzen eines neuen Stöpsels ist der Topf sofort wieder betriebsfähig. Der gebrauchte Stöpsel wird zurückgeliefert und kann in der Fabrik schnell wieder in betriebsfähigen Zustand gesetzt werden.

Fig 208.



Elektrisch beheizter Ofen, insbesondere zur Herstellung von Cyanverbindungen, besteht nach D. Lange (D. R. P. Nr. 107 506) aus einem vorzugsweise ringförmigen, aus zwei Abtheilungen bestehenden Behälter, deren eine zur Vertheilung und Regelung des eingeleiteten Gasstromes dient und zu diesem Zweck mit Stücken von geeigneten Materialien ausgefüllt ist, während in der anderen Abtheilung die bezweckte chemische Reaction dadurch eingeleitet wird, dass das Gas auf eine geeignete Temperatur erhitzt wird, indem die Wandungen dieser Kammer mittels ausserhalb derselben angeordneter Drähte oder Streifen aus elektrisch leitendem Material erwärmt werden, wobei unter Umständen die einzelnen Drähte abwechselnd in regelmässigen Pausen von dem gesammten angewendeten Strom durchflossen werden.

Elektrische Heiz- und Kochvorrichtung von B. Ugrimow (D. R. P. Nr. 118 051) und E. Sinell (D. R. P. Nr. 121 981).

Die Fabrikation elektrischer Kohlen bespricht E. Brandt (Chemzg. 1901, 980). Hier mögen nur die Kohlenelektroden

für nasse und feuerflüssige Elektrolyse und für die Fabrikation des Aluminiums und der Carbide in den elektrischen Oefen behandelt werden. Durch den raschen Aufschwung, den besonders die Acetylen-Beleuchtung in den letzten Jahren nahm, wurden auch grosse Anforderungen an die Herstellung der Elektroden für die elektrischen Oefen gestellt. Zur Fabrikation dieser Elektroden, von kleinen bis zu den mächtigsten Abmessungen 400 × 400 mm bei einer Länge bis zu 2 m, erfordern grosse Abmessungen der Maschinen, Pressen und Stampfwerke. Als Rohmaterial dienen hier vorzugsweise Anthracit, Petrolkoks, Schmiedekohle, Russ und Theer. Die ungeheuren Mengen von Anthracit und Koks werden am einfachsten und billigsten auf Rohrmühlen, welche innen überall mit Holz verkleidet sind, nachdem sie auf Steinbrechern von grossen Abmessungen, 1,5 bis 2 m Durchmesser bei einer Länge von 5 bis 9 m vorgebrochen, nicht allzu feinkörnig zerkleinert und durch einfache Sichtung zum Gebrauch fertig gestellt. Da die Zerkleinerung nicht so sehr feinkörnig vorgenommen werden kann wegen des zu erzielenden Preises, muss der Masse, um im Ofen gut und gleichmässig zu binden, ein Flussmittel in Gestalt der Schmiedekohle zugesetzt werden. Diese reiche Gaskohle fliesst in der Hitze gut, und durch die Backfähigkeit werden die Risse vermieden. Das Vorhandensein von Eisen kommt hier nicht so sehr in Frage, weshalb das Material nicht enteisent wird. Der zerkleinerte und vorher im Ofen entgaste Anthracit und Koks kommen in eine Misch- und Knetmaschine, um zunächst mit der zerkleinerten, aber unentgasten Gaskohle vermengt zu werden, eine kleine Menge Russ wird eingebracht, um alsdann den nöthigen heissen Theer aufzugeben. Der Russ hat den Zweck, als Schmiermittel bez. als Bindemittel oder Bindeglied beim Einlassen des Theers mit diesem und der Masse zu dienen. Hierauf wird gekollert, und das Material wandert zur grossen Presse. Diese Presse ist so eingerichtet, dass das Material zunächst in einen senkrecht stehenden Stiefel gestampft wird, bis dieser allmählich gefüllt ist, der Kolben also ganz durch allmähliches Herablassen des unter diesem befindlichen Pressstempels und Druckwassers hinabgeführt ist. Der Stiefel sammt Inhalt und Kolben wird dann um eine excentrisch zu diesem stehende Achse derart geschwenkt, dass derselbe genau unter das Mundstück, welches in einem mächtigen Querhaupte gehalten wird, seine Stellung einnimmt. Der Stiefel wird durch hydraulischen Druck an das Mundstück gepresst, ein Stempel bewegt sich ebenfalls durch Wasserdruck nach oben, nimmt den Kolben mit und drückt so die Masse durch das Mundstück. Der entstehende Strang wird gleich an Ort und Stelle in die erforderlichen Längen geschnitten. Beim Stampfen ist ganz besonderer Werth auf Entfernung der Luft zu legen, da diese sowohl im Innern als auch an der Oberfläche Hohlräume hervorruft. Die Blasen an der Oberfläche sind leicht zu entdecken und einfach zu durchstechen, um durch kleine Schläge die Oberfläche wieder zu glätten. Die Blasen im Innern jedoch zeigen sich erst nach dem Brennen, also zu spät. Im Ofenhaus werden die Elektroden durch

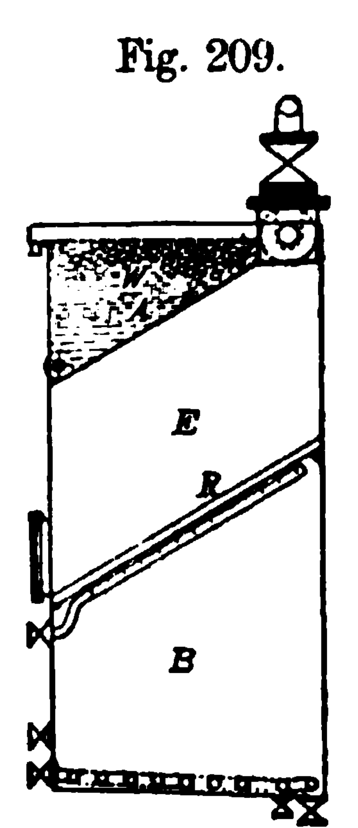
Flaschenzüge und sinnreiche Vorrichtungen in die eigens gebauten Cassetten eingesetzt und die verbleibenden Hohlräume mit Kokspulver ausgefüllt, bez. die Kohlen oben abgedeckt. Nach dem Brennen werden dieselben genau untersucht, um die mit Querrissen gleich zu verwerfen. — Als Rohmaterial für Elektrolysekohlen in der elektrochemischen Industrie dient vorwiegend Holzkohle, dann Anthracit- und Schmiedekohle, Theergraphit, Oele, Theer und andere organische Zusätze. Die Holzkohle hat die Eigenschaft, sehr widerstandsfähig gegenüber Säuren zu sein. Die Herstellung ist der vorhergehenden ähnlich, nur herrschen kleinere Grössenverhältnisse vor, und daher können die Elektroden auf kleineren Pressen, Vorpressen genannt, oder Spitzpressen hergerichtet werden.

Lösen, Filtriren.

Vorrichtung zum Lösen, Auslaugen und Schlämmen fester Körper. Die von C. Hromadnik (D. R. P. Nr. 118 794) zu Pat. 113 511 angegebene Neuerung besteht darin, dass der äussere Flüssigkeitsweg ganz oder zum Theil von einer Röhre gebildet wird, welche der Schneckenachse nach in die in einem Hohlkörper fest- und dichtschliessend angeordnete Schnecke eingebaut ist.

Der Extractionsapparat von E. Hübner (D. R. P. Nr. 118 449) besteht aus dem Verdampfungsraum *B* (Fig. 209), dem Extractionsraum *E*, dem aus geschlitztem Wellblech oder aus in geringen Abständen neben einander liegenden einzelnen Rinnen gebildeten schrägen Rost *R*, welcher diese beiden Räume trennt, und dem schrägen, durch ein darüber befindliches Wasserbassin *W* gekühlten Deckel *A*. Der schräge Rost *R* hat den Zweck, das in dem Extractionsgute condensirte Lösungsmittel und das durch letztere gelöste Extract seitlich in den Verdampfraum abzuführen und dadurch eine Berührung desselben mit den aus dem Verdampfraume aufsteigenden Dämpfen des Lösungsmittels unterhalb des Rinnenrostes und damit eine vorzeitige Abkühlung bez. Condensation dieser Dämpfe zu verhindern.

Fig. 209.



Filterplatte der Badischen Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 122 436) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungskanäle zwischen dem Inneren der Platte und dem Sammelkanal entweder ganz oder zum Theil durch herausnehmbare, jedoch nicht von selbst herausfallende Einschiebestückchen gebildet sind, zu dem Zwecke, das Innere der Verbindungskanäle dem Auge und der Reinigung vollkommen zugänglich zu machen.

Filtrircentrifuge mit senkrecht zur Centrifugenachse angeordneten Filterelementen von Gebr. Heine (D. R. P. Nr. 119 503)

ist gekennzeichnet durch die Anordnung von über einander liegenden Kammern für die zu filtrirende Flüssigkeit und für das Filtrat, von denen die Flachseiten durch die Filterelemente, die Schmalseiten hingegen durch concentrische Ringe gebildet werden und wobei von den letzteren abwechselnd je ein innerer und je ein äusserer Ring gelocht ist, das Ganze zu dem Zwecke, durch die in radialer Richtung von innen erfolgende Zuführung der Flüssigkeit ein Ansammeln einer specifisch leichteren Flüssigkeitsschicht, gleichzeitig aber die Bildung von den Scheide- und Filtrirprocess schädlich beeinflussenden Strömungen zu verhüten und ev. unter Gegendruck filtriren zu können.

Das Filterelement von O. Frommel (D. R. P. Nr. 121 286), bestehend aus einem Filterkuchen und zwei denselben einschliessenden Filterplatten, ist dadurch gekennzeichnet, dass die letzteren derart mit conischen Durchbohrungen versehen sind, dass auf der einen Seite feine Oeffnungen bleiben, während auf der anderen Seite die conischen Aushöhlungen einander nahezu berühren oder überschneiden, wobei die eine Platte mit der die feinen Oeffnungen enthaltenden Seite auf die Abflussoberfläche des Filterkörpers und die andere Platte mit der entgegengesetzten Plattenseite auf die Zuflussoberfläche desselben gelegt wird.

Verfahren zur Verbesserung von Filtermaterialien beliebiger Herkunft der Actiengesellschaft für Trebertrocknung (D. R. P. Nr. 119 860) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Filtermaterialien unter Luftabschluss geglüht werden, worauf in der zur Russbildung hinreichenden Glühhitze Kohlenstoff abscheidende Gase (schwere Kohlenwasserstoffgase) eingeleitet werden, zum Zwecke, einen äusserst feinen Niederschlag von festem Kohlenstoff in den Poren und Durchlässen bez. auf deren Wandungen zu erzeugen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 119 861) wird zum Zwecke der Verhinderung des Weg- und Ausspülens des in den Poren abgeschiedenen Kohlenstoffs das Filtermaterial nach dem Glühen in Kohlenwasserstoffgasen mit kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten, wie Petroleum, Theer u. dgl., getränkt und dann nochmals geglüht.

Verfahren zur Herstellung einer Sterilisirfilterplatte von P. Dame, H. Pottevin und A. Piat (D. R. P. Nr. 118495) besteht darin, dass man ein Gemisch aus Leinen- und Hanfcellulose, thierischer Kohle, Infusorienerde oder anderem unlöslichen, neutralen, feingepulverten Material fein vertheilt und unter Beifügung von Wasser innig vermischt, die erhaltene Masse nach Abtropfen der flüssigen Bestandtheile formt, ferner den sich ergebenden Kuchen bei niedriger Temperatur so lange trocknet, bis nur noch 40 Proc. Wasser darin enthalten ist, wodurch die um $^1/_6$ ihres ursprünglichen Volumens geschwundene Masse filtrirende und sterilisirende Eigenschaften erhält, und endlich die Filterplatte nach Anbringung einer Abdichtung an ihrem Umfange bei hoher Temperatur sterilisirt.

Abdichtung für Filterplatten nach Art des Pat. 106 728 derselben (D. R. P. Nr. 121 742) ist dadurch gekennzeichnet, dass

der Plattenrand vermittels eines aus 75 Proc. Paraffin und 25 Proc. Vaselin bestehenden, im kochenden Zustande aufgebrachten Lösungsgemisches, dem ein Viertel seines Gewichtes Ricinusöl hinzugesetzt ist, bis in das Innere imprägnirt wird.

Vorrichtung zur selbstthätigen Reinigung von Filtern und Entleerung von Rohren nach Absperrung der Zuführung von O. Hoffmann (D. R. P. Nr. 116 534) ist dadurch gekennzeichnet, dass das unter Druck in die Kammer eintretende Wasser ein den Raum mit der Kammer verbindendes Ventil öffnet und dadurch nach dem Gebrauchsort gelangt, wobei gleichzeitig ein Kolben gehoben und dadurch ein in die Abwasserleitung führendes Ventil geschlossen wird, während nach Absperrung des in die Kammer tretenden Wassers und Ablassen desselben durch ein Rohr der Kolben in Folge des auf dem Ventil lastenden Druckes des in der Kammer befindlichen Wassers sinkt und letzteres durch das Ventil in die Abwasserleitung tritt.

Filterkörper aus Naturstein von F. W. Dittler (D. R. P. Nr. 126 132), dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzielung einer grösseren Ablauf- und Filterfläche der Hohlraum des Filterkörpers durch mehrere Zwischenwände in einzelne Abtheilungen zerlegt ist, deren untere Seite offen gehalten und mit einer U-förmigen, zum Ab- bez. Zufluss dienenden Röhre verbunden ist.

Filterkasten von A. Padour (D. R. P. Nr. 121 929) ist gekennzeichnet durch einen in entsprechender Tiefe unterhalb des Randes angeordneten festen Rost und einen in entsprechender Höhe oberhalb des festen Rostes angeordneten beweglichen Rost, dessen Stäbe mit dem einen ihrer Enden an der Gefässwand angelenkt sind und an ihrem anderen Ende durch lösbare Riegel gehalten werden.

Filtrirapparat von R. C. Reed (D. R. P. Nr. 124 051) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf der äusseren Seite und zweckmässig ebenso in der mittleren Durchbohrung des Filterkörpers schraubenförmig gewundene Rippen o. dgl. vorgesehen sind, welche in Verbindung mit dem Filtergehäuse bez. mit einem in der mittleren Durchbohrung angeordneten Rohre oder dergl. schraubenförmig verlaufende Kanäle bilden, in denen das Wasser zwecks Reinigung des Filterkörpers entlang geführt wird, falls der in bekannter Weise mit dem Zuflussraum in Verbindung stehende Ablasshahn für unfiltrirtes Wasser geöffnet ist.

Steuerapparat für Schnellfilter, um das Waschen, Einfiltriren, Filtriren, An- und Abschliessen zu ermöglichen, von H. Müllenbach (D. R. P. Nr. 124 974) ist gekennzeichnet durch einen Fünfwegehahn mit Küken aus concentrisch in einander geschobenen Ringen, wodurch äussere Ringkammern und ein innerer Durchlauf gebildet werden, erstere um die Stromrichtung je nach der Einstellung des Kükens in den angeschlossenen Rohrleitungen umzulenken, letztere, um die Flüssigkeit nach aussen abführen zu können.

Trommelfilter von G. Katzenstein (D. R. P. Nr. 122 285), dessen Filterelemente von der zu filtrirenden Flüssigkeit umspült werden

und nach Art der Filterpressen mit Querkanälen *e* (Fig. 210) versehen sind, welche mit der inneren Filtratkammer *c* in Verbindung stehen, dadurch gekennzeichnet, dass die Filterrahmen in der Richtung der Querkanäle Zapfen *g* tragen, welche einerseits die Querkanäle zu einem gemeinsamen Abfluss- oder Entlüftungskanal vereinigen, andererseits einen Anschluss des letzteren an den Abzugskanal *m* ermöglichen.

Fig. 210.

Rotationsfilter von A. Bernstein (D. R. P. Nr. 120 221) ist gekennzeichnet durch eine das Filter umschliessende, ringförmige Mulde, die derart angeordnet ist, dass die nach aussen geschleuderten, suspendirten Theile in dieser ringförmigen Mulde abgelagert werden, während die Flüssigkeit selbst durch die Filterschicht hindurchgeht, ohne mit den bereits abgelagerten Theilen wieder in Berührung zu kommen.

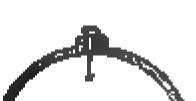
Filter von A. E. Krause (D. R. P. Nr. 117 562) besteht aus einer Anzahl von plattenförmigen Filterbeuteln, die mit ihren Mittelöffnungen und deren Metallringen auf Träger aufgereiht sind, welche mit Längsrippen zum Ablaufen der filtrirten Flüssigkeit versehen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Filterbeutel keine Versteifung haben.

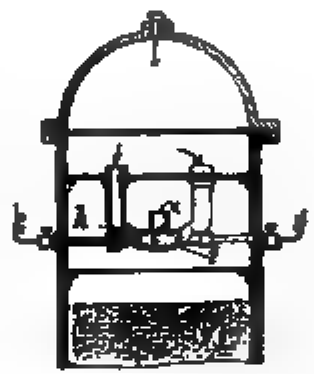
Zur Herstellung von Filterplatten wird nach N. Jacobsohn (D. R. P. Nr. 117 977) ein Gemisch von Holzkohle und Sand auf kaltem Wege vermittels Magnesia- oder Portlandcement gebunden, zwecks Erhaltung der absorbirenden und reinigenden Wirkung der Holzkohle.

Die Drehgeschwindigkeit der Filtertrommel wird nach M. May (D. R. P. Nr. 118 389) durch das Steigen und Fallen des Flüssigkeitsspiegels geregelt, indem ein in der zu filtrirenden Flüssigkeit gelagerter Schwimmer mittels eines Hebelwerkes auf den Riemen eines die Filtertrommel antreibenden Riemenkegelpaares einwirkt.

Filter mit Vertheilungs- und Abdichtungsring von Gantz & Cp. (D. R. P. Nr. 117 357). — Transportables Filter von H. Nordtmeyer (D. R. P. Nr. 121 930).

Fig. 211.





Elektrisches Wasserfilter. Nach W. L. Teter und J. A. Heany (D. R. P. Nr. 122 018) wird das Wasser, bevor es auf das Filterbett *g* (Fig. 211) gelangt, durch ein dreischenkeliges Rohr *e* mit Elektroden *h* und *i* geleitet, in welchem vermöge des an der Gabelung des Rohres einwirkenden elektrischen Stromes in Folge der dort entstehenden Stauung und Wirbel-

bewegung des Wassers eine vollständige Vernichtung der Bakterien erzielt werden soll [1]).

Rührvorrichtung für Filteranlagen von Reeves Patent Filters Comp. (D. R. P. Nr. 117 866).

An der Wand oder einem Träger zu befestigende Filterpresse von C. Prandtl (D. R. P. Nr. 124 975) ist dadurch gekennzeichnet, dass die an der Wand oder dem Träger befestigte Schlussplatte, welche die seitlich abgebogenen Ein- und Auslaufkanäle enthält, auch die Führungsschienen für die Filterplatten trägt, wobei die letzteren bei geschlossener Presse mittels eines mit den Führungsschienen fest zu verbindenden Druckbalkens zusammengepresst werden können, während die zum Oeffnen der Presse nöthige Verlängerung der Schienen durch ein bewegliches, mit Füssen versehenes oder aufgehängtes Schienenpaar gebildet wird.

Beutelfilter. Nach **F. Scheibler** (D. R. P. Nr. 122 122) wird das Element *a* (Fig. 212 u. 213) mittels eines Hakens *b* an einer im Innern des Kastens *c* angebrachten Schiene *d* so aufgehängt, dass die Mündung seines Ablaufrohres *e* das nach innen vortretende Ende eines in die Kastenwandung eingeschraubten Ablaufröhrchens *f* umschliesst. Der Haken *b* ist ziemlich am Ende des Elementes auf Seite des Ablaufes angebracht, wodurch das Eigengewicht des Elementes ein starkes Drehungsmoment gegen die Mündung des Auslaufrohres *f* hervorruft. Der aus dem Gewicht *O* hervorgehende Seitendruck *P* steht im umgekehrten Verhältniss der in Frage kommenden Hebelarme *L* und *l*. Ueber das nach innen vortretende Ende des Auslaufröhrchens *f* ist ein Gummiring *g* gezogen, der beim Einhängen des Elementes *a* dem Druck *P* ausgesetzt wird und unter diesem Druck gleichzeitig das Element gegen das Auslaufrohr *f* und auch das eingeschraubte Auslaufrohr selbst nach aussen abdichtet. Das Element *a* ist also betriebsfähig eingesetzt, sobald es mit seinem Haken *b* auf die Schiene *d* aufgehängt und mit der Auslauf-

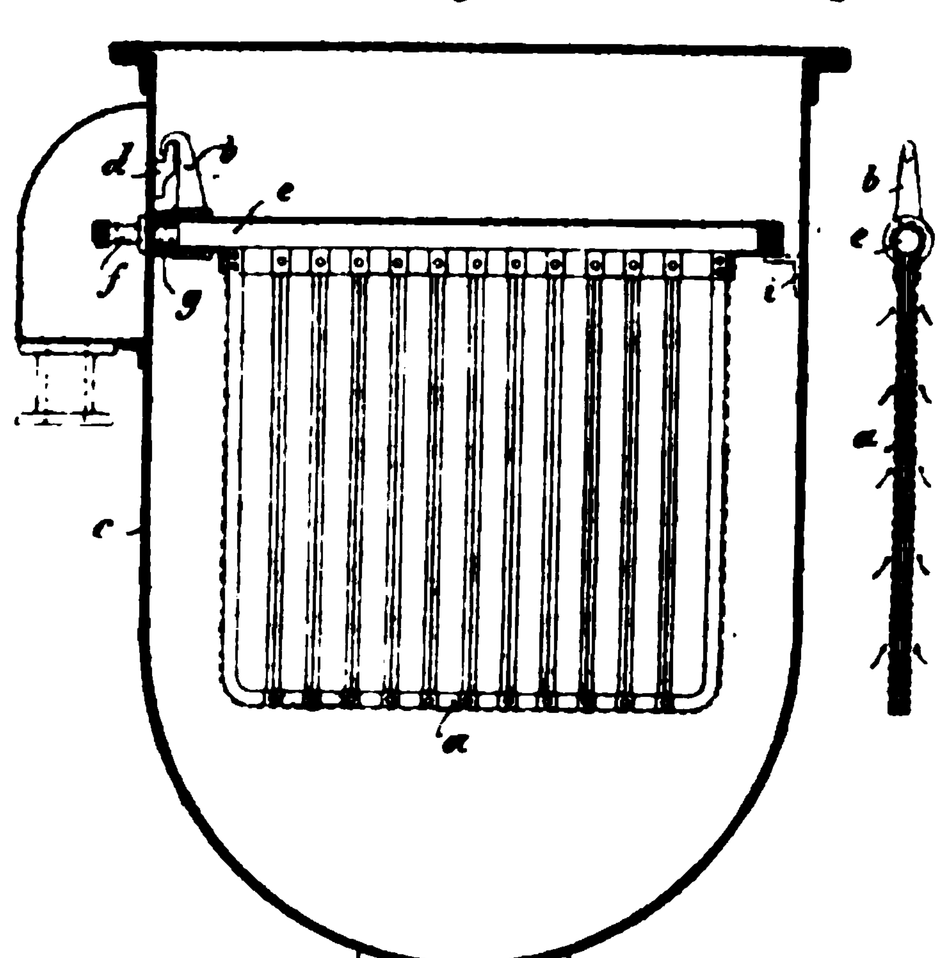


Fig. 212. Fig. 213.

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers, 2. Aufl. (Braunschweig, 1902).

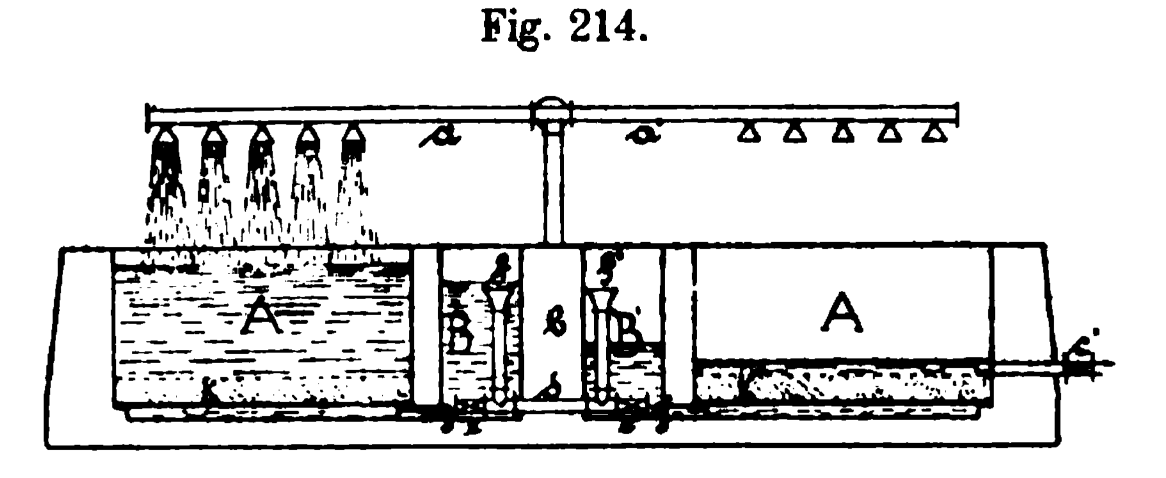
mündung des Rohres *e* unter das Auslaufröhrchen *f* des Kastens gebracht worden ist. — Um den Gummiring *g* einem beliebig starken und beliebig einstellbaren specifischen Druck *p* aussetzen zu können, wird man nicht das ganze Gewicht des Elementes *a* darauf wirken lassen, sondern letzteres an dem der Auslaufseite gegenüberliegenden Ende des Auslaufrohres *e* durch einen einstellbaren Anschlag *i* derart unterstützen, dass beim Einhängen des Elementes nur ein bestimmter Anzug des Gummiringes verbleibt.

Vorrichtung zum Reinigen und Auspressen von faserigem Filtermaterial mit Zerkleinerungsschnecke und Presstuch von A. Widmaier (D. R. P. Nr. 122715) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Presstuch so geführt ist, dass die von der Schnecke zerkleinerten Fasermassen von dem Tuche und der als Führung desselben dienenden Presswalze wieder zu der Schnecke zurückbefördert werden, zum Zweck, eine wiederholte abwechselnde Zerkleinerung und Auspressung und dadurch eine gründliche und schnelle Reinigung zu erzielen.

Zur Herstellung eines zum Filtriren ätzender Flüssigkeiten geeigneten Filtermaterials wollen Gebr. Flick (D. R. P. Nr. 121834) das Filtrirmittel beschweren. Dies geschieht, wenn es sich z. B. um die Filtration von Natronlauge handelt, in der Weise, dass Holzwolle längere Zeit mit Eisenfeilspänen in geeigneten Mengenverhältnissen unter fortwährendem Umrühren gekocht wird, bis eine ziemlich homogene Masse entstanden ist, die bei Behandlung mit Flüssigkeiten nicht wieder in ihre Bestandtheile zerfällt. Diese feuchte Masse bildet das Filtermittel, welches dazu bestimmt ist, die zu beseitigenden Unreinigkeiten zurückzuhalten. Für die Filtration von Kalilauge kann man das gleiche Medium in Anwendung bringen. — Soll hingegen eine Säure, z. B. Salzsäure, filtrirt werden, so wird man eine in ähnlicher Weise hergestellte, aus Asbest und Kupfer bestehende Masse zur Filtration verwenden, auf welche die Salzsäure keine chemische Einwirkung ausübt. Man wird also insbesondere die Wahl des zum Beschweren dienenden Metalls der Natur der zu filtrirenden Flüssigkeit anpassen.

Reinigung eines offenen Filters durch Rückspülung. Nach G. Oesten (D. R. P. Nr. 121440) ist der Filterbehälter *F* (Fig. 214) durch die Scheidewand *b* in zwei Abtheilungen *A* und *A'*, jede mit einer Reinwasserkammer *B* bez. *B'*, getheilt. Letztere stehen in offener Verbindung mit den Räumen unter den Filterschichten *K* und *K'* und sind unter einander durch das mit zwei Schiebern *e* und *e'* versehene Rohr *d* verbunden und weisen vier Oeffnungen, zwei obere Einläufe *f* und *f'* und zwei untere Ausläufe *g*

Fig. 214.



und g', auf. Wenn das Filter mit dem selbstfiltrirten Wasser gereinigt werden soll, so wird zunächst die Filterabtheilung A' ausser Thätigkeit gesetzt, die Schlammentleerung c' und der Schieber e' werden geöffnet. Das durch das Rohr a auf die Filterabtheilung A geführte, durch die Filterschicht K filtrirte und in der Reinwasserkammer B aufsteigende Wasser fliesst in den Rohreinlauf f ein und zum Rohrausfluss g' in die Reinwasserkammer B' aus, drückt von hier aus von unten durch die Filterschicht K' und fliesst durch die Schlammentleerung c' mit dem auf der Filtermasse abgelagerten, event. durch besondere Hilfsmittel aufgerührten Schlamm ab. Ist die Reinigung der Filterhälfte A' auf diese Weise vollzogen, so werden die Schlammentleerung c' und der Schieber e' geschlossen, die Filterhälfte A wird ausser Thätigkeit, die Filterhälfte A' durch Oeffnen des Zuführungsrohres a' in Thätigkeit gesetzt. Wenn dann die Schlammentleerung c und der Schieber e geöffnet werden, so findet in der gleichen, beschriebenen Weise die Reinigung der Filterabtheilung A durch A' statt. Das in der letzteren filtrirte Wasser fällt durch f' in die Reinwasserkammer B, dringt von unten in die Filterschicht K und fliesst mit dem Schlamm durch c ab [1]).

Klärapparat von K. Beissel (D. R. P. Nr. 117538) ist gekennzeichnet durch umgekehrt kegelförmige, in Staffeln angeordnete, gleich lange Scheidewände in Verbindung mit einem unterhalb angebrachten Siebboden oder einer anderen Vertheilvorrichtung, zum Zwecke, die Flüssigkeit in gleichmässiger Vertheilung auf überall gleich langen Wegen unter Verlangsamung der Geschwindigkeit durch den Apparat zu führen.

Verdampfen, Destilliren, Trocknen.

Verfahren zum Concentriren von Flüssigkeiten, insbesondere von Laugen, Extracten und Lösungen der chemischen Industrie, und gleichzeitigen Heben derselben ohne Anwendung eines Vacuums von P. Kestner (D. R. P. Nr. 121339). Während bei den bisherigen Verfahren ein Vacuum oder comprimirte Luft als hebende Kraft benutzt wird, ist hier die Energie des durch Erwärmung der Flüssigkeit aus dieser entstandenen Dampfes die Kraft, welche erstere nach aufwärts treibt. Die Flüssigkeit fliesst von einem offenen Behälter d (Fig. 215) durch das Rohr c, welches auf einem Theile a seiner Länge eine Heizvorrichtung, zweckmässig in Form eines Dampfmantels b passirt. Beim Durchgang durch die Heizvorrichtung wird die Flüssigkeit concentrirt und mittels des durch die Erwärmung aus der Flüssigkeit entstehenden Dampfes nach aufwärts gehoben. Der in der Flüssigkeit entstehende, in Mischung mit dieser befindliche Dampf ist nämlich bestrebt,

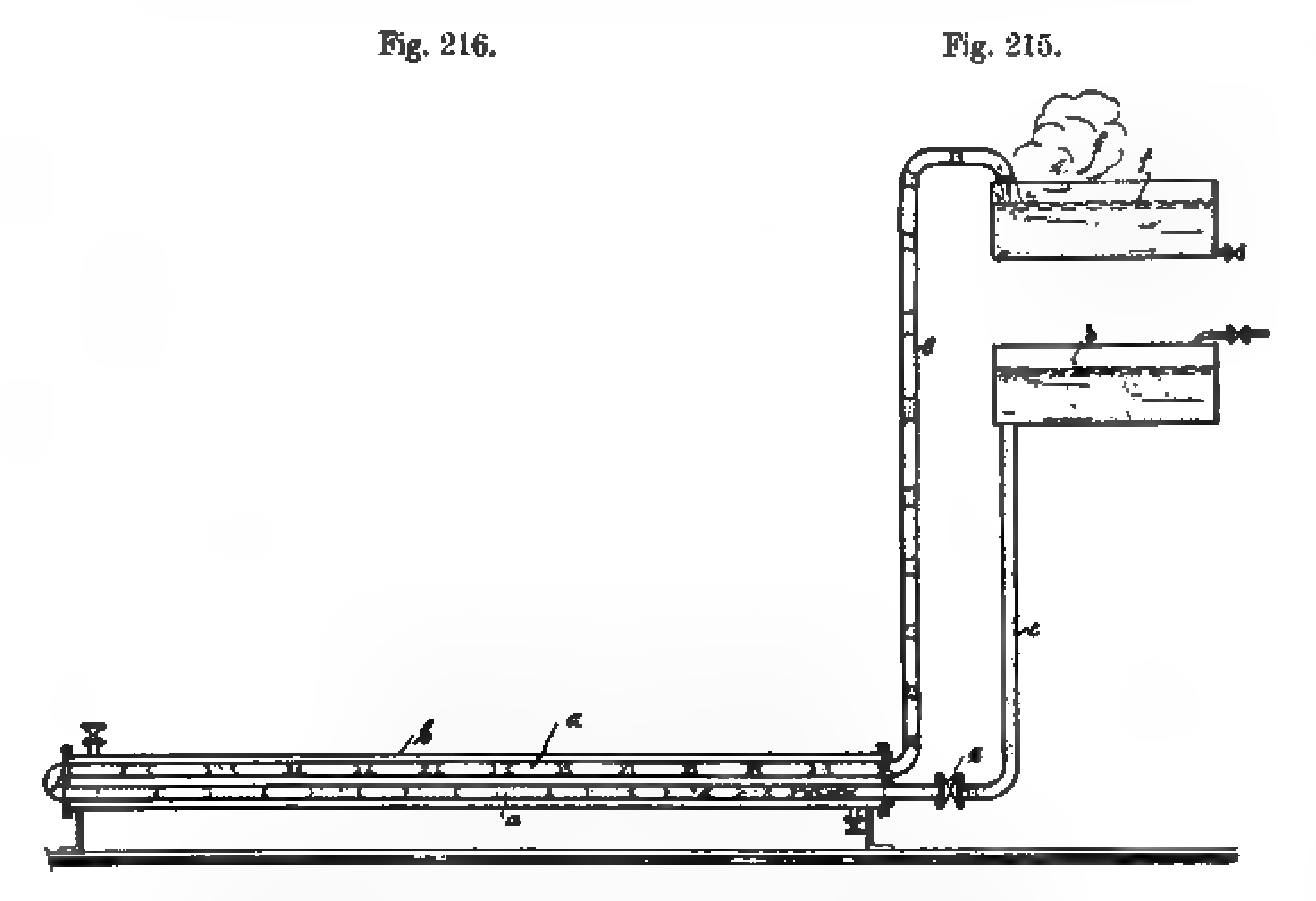
---

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. 3. Aufl. (Berlin, 1902.)

durch Steigrohr *e* zu entweichen, die mit der zunehmenden Erwärmung grösser werdenden Dampfblasen wirken kolbenartig auf die Flüssigkeit, treiben dieselbe vor sich her, bez. reissen sie mit sich und befördern sie auf diese Weise durch das Steigrohr *e* in den höher liegenden Behälter *f*.

Vorrichtung zum Erwärmen rotirender Gefässe von K. Möller (D. R. P. Nr. 124508) besteht aus dem Dampfzuleitungs-

Fig. 216. Fig. 215.



rohr *a* (Fig. 216), welches durch einen Flantsch mit dem feststehenden Dampfrohr mittels Absperrventils verbunden ist. Dieses gedrehte Rohr *a* ist in einer Stopfbüchse *b* abgedichtet, welche sich mit dem Gefäss um *a* dreht. Die Stopfbüchse *b* ist mittels der durchgehenden Schrauben *h* mit dem Schleuderring *g* und dem Flantsch des hohlen Zapfens des rotirenden zu erwärmenden Gefässes verbunden. Diese Schrauben *h* pressen mittels der elastischen Dichtungsringe *d* den Flantsch *c* des Dampfeintrittsrohres *e* fest, so dass sich dieses mit dem Gefäss drehen muss. Der Flantsch *c* dient gleichzeitig zur Centrirung der Stoffbüchse mit dem Gefässflantsch und Schleuderring *g*. Das Dampfeintrittsrohr *e* schliesst sich an eine Schlange *E* an, welche das Gefäss erwärmt; diese Schlange endigt in das Austrittsrohr *f*, welches in dem Schleuderring *g* verdichtet ist; aus *g* tritt das Condenswasser ins Freie. Ist die Heizfläche der Schlange gross und der Durchmesser derselben klein genug, so tritt nur Wasser aus *g* aus, und es genügt, einen Trichter mit losem Blechring anzubringen, gegen den das Wasser geschleudert wird. Liegen die Verhältnisse nicht so günstig, so muss ein hohler Ring mit Abflussrohr

gegen die geschliffenen Dichtungsflächen *i* gepresst werden, so dass der Dampf nicht in den Arbeitsraum treten kann.

Apparat zum continuirlichen Verdampfen von Salzlösungen in luftverdünntem Raume mit mehreren unmittelbar über einander befindlichen, mit Doppelböden ausgestatteten Verdampfungselementen, die nach E. Cantenot (D. R. P. Nr. 124 239) jeweils durch den im nächst unteren Element aus der verdampften Salzlösung erzeugten Dampf beheizt werden und von denen der Doppelboden des obersten, mit den Böden der darunter liegenden Verdampfungselemente verbundenen, offenen Elementes mit einer Vacuumpumpe in Verbindung steht, und bei welchem Apparate ferner das ausgeschiedene Salz durch rotirende Kratzer aus den Verdampfungselementen entfernt wird.

Verfahren zum Abdestilliren von Flüssigkeiten von S. Bessonoff (D. R. P. Nr. 125 396) besteht darin, dass der aus der abzudestillirenden Flüssigkeit sich bildende Dampf zum Theil nach der Kühlbatterie direct geleitet wird, zum Theil von dem Heizdampf angesaugt und mit diesem zusammen in der Siedebatterie condensirt wird.

Verfahren zur Destillation von festen oder flüssigen Stoffen von M. Waissbein (D. R. P. Nr. 122 334) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation durch die Hitze der nicht condensirbaren gasförmigen Producte der Destillation selbst unter gänzlicher Vermeidung einer äusseren Erhitzung der Destillirblasen erfolgt, wobei diese Gase vorher auf die erforderliche Temperatur erhitzt werden (?).

Vacuumtrockenapparat. Nach C. Heckmann (D. R. P. Nr. 121 895) befinden sich im Innern des Vacuumkessels die Zu- und Ableitungsrohre für das Heizmittel der über einander gestellten hohlen Heizkästen. Um nun ein leichtes Herausnehmen dieser Heizkästen zu ermöglichen, sind sie an dem einen Ende des Kessels mit den Zu- und Ableitungsrohren in bekannter Weise durch leicht lösbare Anschlüsse verbunden.

Verfahren zur Entwässerung (bez. Entsäftung) von mineralischen, pflanzlichen und thierischen Stoffen mit Hilfe des elektrischen Stromes von B. Schwerin (D. R. P. Nr. 124 509) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die zu entwässernden bez. zu entsäftenden Stoffe in Schlamm- oder Breiform in unmittelbare Berührung mit beiden Elektroden bringt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 124 510) besteht der Apparat im Wesentlichen in der Anordnung einer Schnecke oder äquivalenten Vorrichtung in dem an dem einen Ende mit Einlassöffnung und am anderen Ende mit Auslassöffnung für das Gut versehenen Zwischenraum zwischen zwei concentrisch in einander gesteckten Elektroden, von denen mindestens die negative durchlässig für Flüssigkeit gestaltet ist. Sehr zweckmässig wird, um guten Contact zwischen Elektroden und Gut zu sichern, eine Vorrichtung getroffen, vermittels welcher ein Gegendruck auf das von der Schnecke vorwärts getriebene Gut ausgeübt werden kann, z. B. eine Vorrichtung zur Drosselung der Auslassöffnung. Diese

Einrichtung soll besonders da von grossem Nutzen sein, wo das Gut, wie z. B. Torf, Thon und dgl., die Eigenschaft hat, sich bei der Entwässerung zusammenzuziehen. Ferner soll es sich auch als förderlich erwiesen haben, das Gut auf seinem Wege vom Einlass zum Auslass wiederholt von der negativen nach der positiven Elektrode und umgekehrt abzulenken, indem es hierdurch gegen die Bildung einer zu trockenen Schicht an der positiven Elektrode gesichert bleibt, was sich z. B. durch Ausrüstung der Schnecke mit entsprechend angeordneten Kratzern erreichen lässt (?).

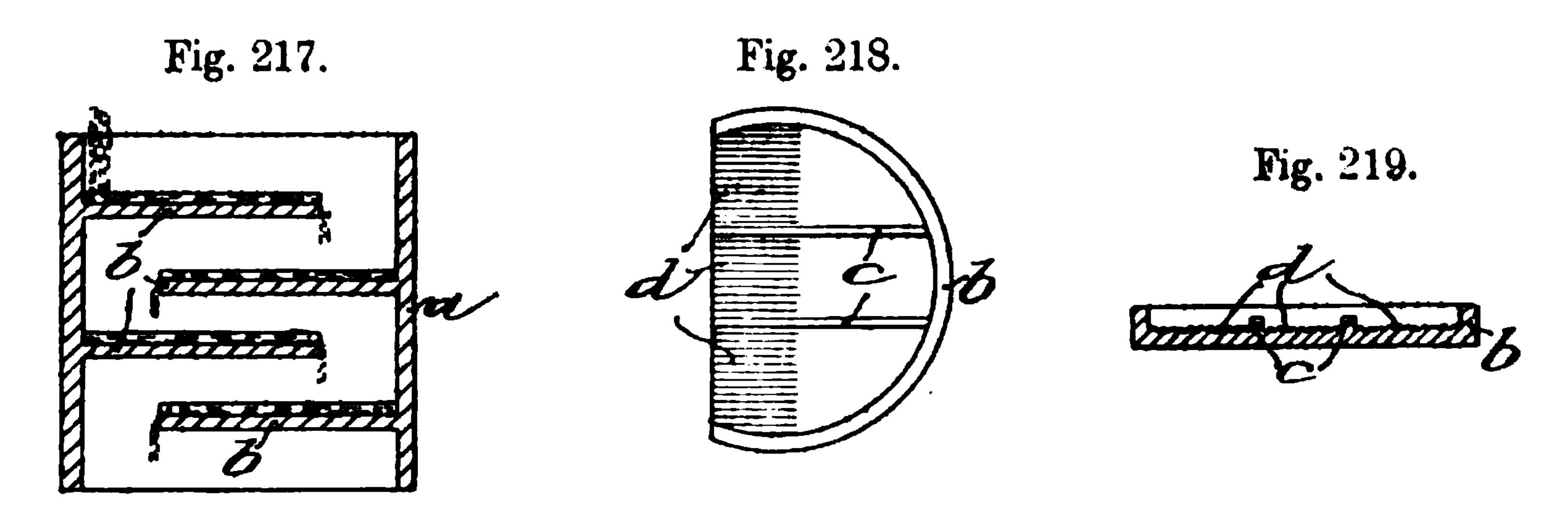
Sonstige Apparate.

Zur Herstellung zur Aufnahme von Contactsubstanzen dienender Thonkörper stellt die Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cp. (D. R. P. Nr. 119 279) Thonkörper aus gesintertem, nicht aufsaugefähigem Material in Form von Kugeln, Cylindern, Platten u. dgl. her und trägt auf diese Scherben eine poröse, ganz dünne Thonschicht auf, die mit der Unterlage durch Brennen aufs Innigste verbunden wird; für beide Zwecke wird ein säure- und hitzebeständiges Thonmaterial gewählt. Taucht man solche Thonkörper in Platinlösung ein, so wird dieselbe nur durch die poröse Oberfläche absorbirt, während der gesinterte Kern nichts aufnimmt. Die durch die dünne, poröse Oberfläche aufgenommene Menge Platin kommt voll zur Wirkung, da die stets frei zwischen den geeignet geformten Körpern circulirende Gasmischung mit der ganzen Oberfläche in Berührung kommt und in die minimale Tiefe der Schicht auch noch hineindiffundirt. Ein Abbröckeln der Schicht findet nicht statt. — Bei einem Unwirksamwerden der Contactschicht lässt sich die Contactsubstanz leicht herauslösen und von Neuem auf den gleichen Körpern niederschlagen.

Einbau für Reactionsthürme für Gase und Flüssigkeiten von G. Glock (D. R. P. Nr. 122 566) besteht aus runden, geraden oder gebogenen Stäben, die im Reactionsthurm in horizontalen Lagen ohne Anwendung von Stegen oder Zwischenlagen direct auf einander geschichtet sind.

Mit Riefen versehene Vertheilungskörper für Apparate zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen, Dämpfen u. s. w., von E. March Söhne (D. R. P. Nr. 123 171), ist dadurch gekennzeichnet, dass die Flächen, über welche die Flüssigkeit hinwegfliesst, mit am Abflussende oder an beiden Enden offene Kanäle bildenden und in der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit liegenden Stegen, Riefen oder dergl. versehen sind, zum Zweck einer gleichmässigen Vertheilung der Flüssigkeit. Fig. 217 zeigt einen Plattenthurm, wie er zur Condensation und Absorption von Gasen vielfach verwendet wird. In dem Mantel *a* sind plattenförmige Vertheilungskörper *b* vorgesehen, über welche die Flüssigkeit in einem gewundenen Weg dem von unten kommenden Gasstrom entgegenfliesst. Die Platten *b* sind, wie aus

Fig. 218 u. 219 ersichtlich, gemäss vorliegender Erfindung mit Stegen *c* und zwischen diesen angeordneten Riefen *d* versehen. Durch diese Stege und Riefen wird die Flüssigkeit gleichmässig auf der ganzen


Fig. 217. Fig. 218. Fig. 219.

Platte vertheilt und jedes seitliche Ausweichen und Fliessen nach einer Seite verhindert. — Die gleiche Einrichtung kann man auch bei rohrförmigen Platten, sowohl auf der Innen- als auf der Aussenseite anwenden.

Apparate zum Waschen von Gasen sowie zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen überhaupt, von Guillaume (D. R. P. Nr. 122 471) ist dadurch gekennzeichnet, dass zum Abdichten der Tröge gegen einander in das Gestell Zugstangen eingeschraubt sind, welche durch geeignete Vorrichtung, beispielsweise mittels einer Winde und Kegelradübertragung behufs regelmässiger Druckvertheilung gleichzeitig angezogen werden.

Vorrichtung zur Vermischung von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen von H. Müller (D. R. P. Nr. 118 835) ist gekennzeichnet durch einen in die Flüssigkeit einzusetzenden hohlwandigen, oben und unten offenen Kasten, in dessen oben geschlossene, unten aber offene Hohlwände Gase oder Dämpfe eingeführt werden, die durch Oeffnungen in dem unteren Rande der Wände in den Innenraum des Kastens eintreten, sich hier mit jener Flüssigkeit vermischen und sie in eine beständige kreisende Bewegung versetzen.

Vorrichtung zur Abscheidung von Gasen aus der als Kühlflüssigkeit bei Destillirapparaten benutzten, zu destillirenden Flüssigkeit, welche auf dem Wege vom Condensator zum Destillirapparat ein als Wasserstandsregler für den letzteren und als Gasabscheider in bekannter Weise dienendes Sammelgefäss durchströmt, von J. Nagel (D. R. P. Nr. 122 335), ist dadurch gekennzeichnet, dass die zu destillirende, im Condensator durch das Destillat vorgewärmte Flüssigkeit durch eine Brause oder ein unterhalb der Eintrittsöffnung angebrachtes Sieb in feiner Vertheilung in den oberen Theil des Sammelgefässes, welchen es in Regenform durchfällt, eingeführt wird, zum Zwecke, eine möglichst vollkommene Entgasung der Flüssigkeit zu erzielen.

Zur Herstellung gegen Chemikalien widerstandsfähiger Apparate mischen Gebr. Douglas (D. R. P. Nr. 125 455) gepulverten Kohlenstoff mit einem oder mehreren kohlenstoffreichen

Bindemitteln, wie Theer, Harz, Pech, formen das Gemisch durch Pressen und erhitzen die Formstücke unter Luftabschluss auf möglichst hohe Temperaturen. Dadurch werden diese geformten Kohlenstoffwerkstücke dicht und ordentlich hart. Die Zusammenfügung der einzelnen Theile zu dem Gesammtapparat geschieht mit Hilfe eines Kittes, der beim Glühen nur Kohle hinterlässt, und der entweder nur aus den genannten, zur Herstellung der Formstücke dienenden Bindemitteln bestehen oder ausserdem mit Kohlenstoffpulver vermischt sein kann. Die Aneinanderreihung der einzelnen Theile geschieht in der gleichen Weise, wie das vom Maurer beim Bau mit Ziegelsteinen ausgeführt wird. Ist er zusammengesetzt, so wird der Apparat auf möglichst hohe Temperaturen erhitzt, oder die Fugen und Verdichtungsstellen müssen für sich erhitzt werden. Hierdurch erhalten dieselben die gleiche Härte wie die Formstücke selbst und verbinden sich mit diesen zu einem festen, dampfdichten Ganzen, das nun in Benutzung genommen werden kann. Machen sich beim Betriebe solcher Apparate undichte Stellen bemerkbar, so hilft man sich auf die eben beschriebene Weise.

Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eiserner Säurebehälter gegen den Angriff von Säuren. Nach Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch (D. R. P. Nr. 118846) werden die Behälter oder die zur Darstellung derselben verwandten Eisentheile zwecks Bildung einer schützenden Oxydschicht unter Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt. Das Erhitzen erfolgt in einem gewöhnlichen Glühofen unter Zutritt der Luft bei 800°. Die Bildung der schützenden Decke ist dann sicher erfolgt, wenn die Aufnahme von Sauerstoff etwa 30 bis 40 g auf 1 qm beträgt.

Um Metallgefässe mit durch Blasen hergestellter Glasauskleidung zu versehen, wird nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 122497) auf die Innenwand des Metallgefässes zunächst eine Zwischenschicht aus einem Flussmittel allein oder in Verbindung mit Glaspulver, Kalk, Asbestfaser aufgebracht, und dann ein Glashohlkörper in den Metallmantel eingeblasen. Die Zwischenschicht nimmt die in Folge der verschiedenen Ausdehnung zwischen Glas und Metall entstehenden Spannungen auf.

Behälter aus Mauerwerk zur Aufnahme von Petroleum und ähnlichen Flüssigkeiten. Nach E. le Brun (D. R. P. Nr. 125193) ist der eigentliche Behälter aus Mauerwerk zur Aufnahme von Petroleum und ähnlichen Flüssigkeiten von einem Aussenbehälter umgeben. Der Zwischenraum wird mit Wasser angefüllt, zum Zweck, durch ein Tränken der Wände des Innenbehälters mit Wasser das Austreten des Petroleums völlig zu verhindern.

Behälter für saure oder alkalische Flüssigkeiten werden nach O. Markfeldt (Z. angew. 1901) mit säurefestem Asphalt der Asphaltwerke in Worms hergestellt.

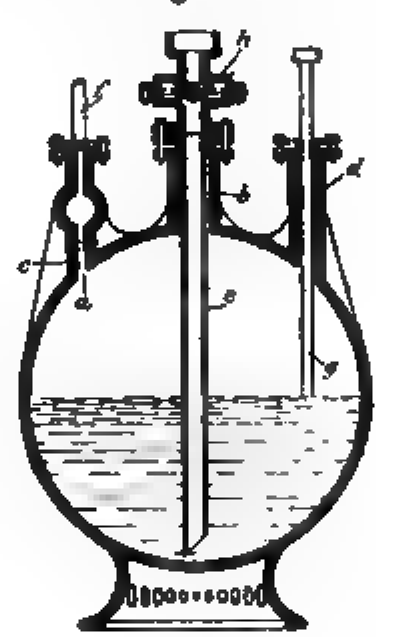
Thonkühlschlange. Nach L. Rohrmann (D. R. P. Nr. 116960) ruhen die einzelnen Windungen dieser Thonkühlschlange in kurzen, von

einander unabhängigen Doppelfüssen, welche auf einander gestellt und in halber Höhe getheilt sind.

Steinzeuggefässe für die chemische Industrie bespricht Schärtler (Z. angew. 1901, 729). O. Guttmann empfiehlt Saug- und Blasapparate zur Verstärkung des Zuges und zum Einblasen von Dampf in Condensationsanlagen, deren Fabrikation die Deutsche Steinzeugwaarenfabrik in Friedrichsfeld übernommen hat. Die Saug- und Blasapparate werden in zwei Typen ausgeführt. Bei der einen sind die zwei Düsen *a* und *b* (Fig. 220) in einander und gegen den Körper des Injectors geschliffen. Um den Gasen den Zutritt zu gestatten, hat die äussere Düse Hohlräume *o* ausgespart. Je 4 vierkantige Löcher *d* in den Düsen gestatten das Einsetzen eines Schlüssels, vermittels welchen die Düse einerseits herausgezogen und andererseits, behufs Einschleifens herumgedreht werden kann. Auf die innere Düse kommt ein Ring aus paraffinirtem Asbest oder einem anderen dichtenden Material, und wird der ganze Apparat durch einen Metallflantsch *f*, der zugleich das Dampf- oder Luftzuführungsrohr *g* trägt, abgeschlossen. Bei dem Winkel-Saug-

Fig. 220.

Fig. 221.



und Blasapparat ist der Körper aus zwei Theilen hergestellt und zwischen dieselben legt sich, beiderseits aufgeschliffen, die äussere Düse, welche durch Schraubenbolzen mit dem übrigen Theil des Apparates fest verbunden ist.

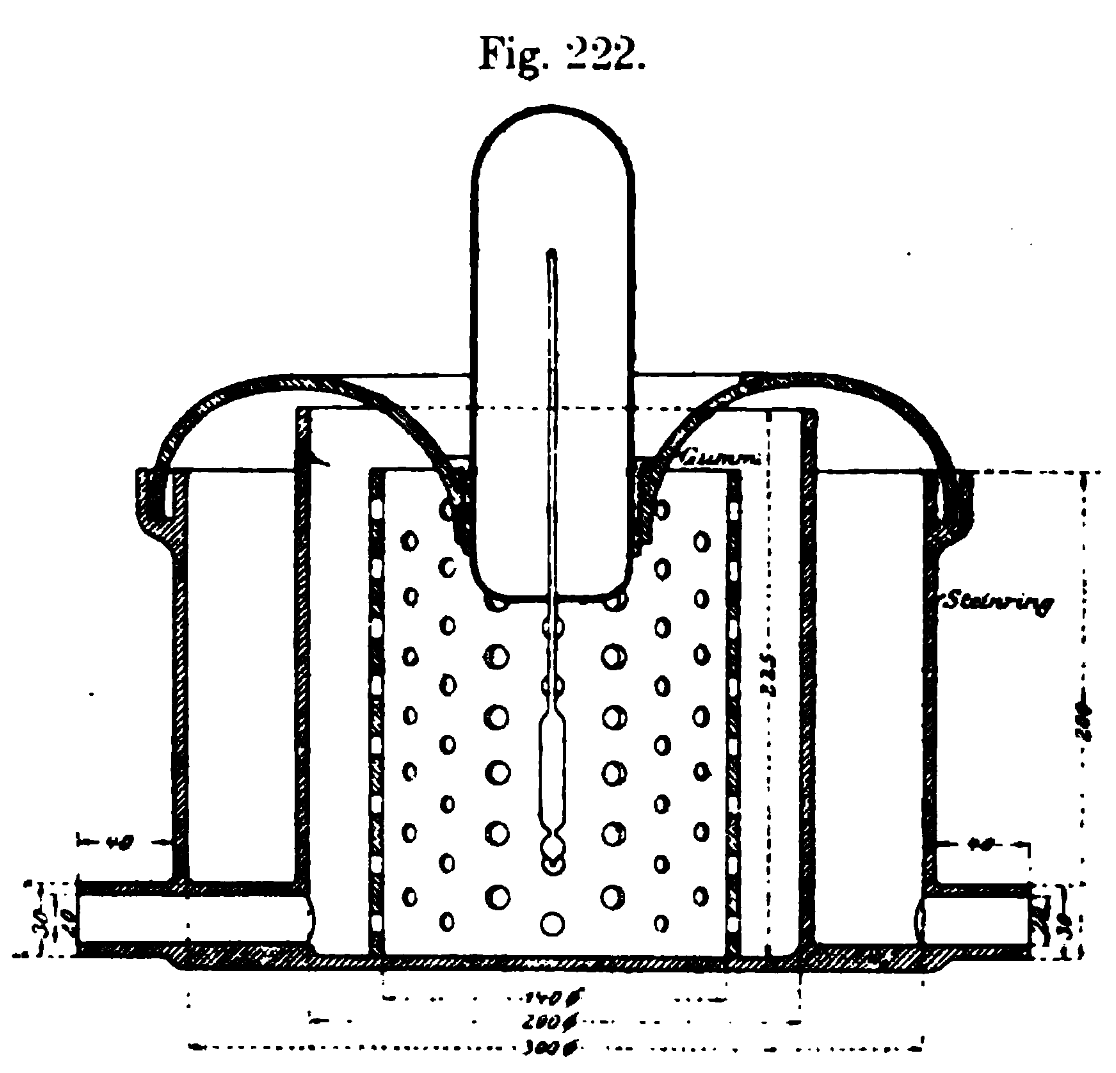
Das Guttmann'sche continuirliche Montejus (Fig. 221) besteht aus einem kugel- oder ellipsoidförmigen Hohlkörper, der mit drei Stutzen versehen ist, von welchen der eine, seitliche als Luftdruckstutzen und der andere zur Aufnahme des Steigrohres dient. Durch den mittleren Stutzen führt das Einlaufrohr, das in seinem oberen Theil das Rückschlagventil trägt, bis auf den Boden des Hohlkörpers. Das Steigrohr reicht nur etwa bis zur halben Höhe des Hohlkörpers. Lässt man nun durch das Rückschlagventil die zu hebende Flüssigkeit zulaufen und gleichzeitig Pressluft durch den seitlichen Stutzen eintreten, so wird letztere vorerst durch das Steigrohr entweichen. Erst wenn das Niveau der Flüssigkeit das untere Ende des Steigrohres erreicht hat, wird der im Innern des Gefässes herrschende Druck die Flüssigkeit durch das Steig-

rohr heben, wobei so lange Flüssigkeit zuströmt, als im Innern des Gefässes kein bedeutend höherer Druck herrscht als Atmosphärendruck.

Nach Hoffmann und Krüger werden bis zu 20 cbm grosse Gefässe aus einzelnen auf einander geschliffenen Ringen aufgebaut; diese werden mit einem Mantel aus Eisenblech umgeben und um eine Verbindung zwischen Steinzeuggefäss und Eisenmantel zu schaffen, wird der Zwischenraum zwischen beiden mit einem säurefesten, nicht treibenden Kitt ausgefüllt.

Die Société anonyme des établissements Eyken & Leroy in Wasquehal verwendet folgenden Apparat (Fig. 222) zur fortwährenden Bestimmung des specifischen Gewichtes von Salzsäure, der bei der Fabrikation direct zwischen die Condensationsapparate geschaltet werden kann. Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Doppelgefäss mit Wasserverschlussrand mit 2 Stutzen zum Zu- und Ablauf der salzsauren Flüssigkeit. Der Zulaufstutzen reicht bis in den inneren Cylinder, der mit dem äusseren Cylinder durch den gemeinsamen Boden fest verbunden ist, während der Austrittsstutzen nur diejenige Flüssigkeit abführen kann, welche den oberen Rand des inneren Cylinders passirt hat. Ein lose im inneren Cylinder stehender durchlochter Cylinder schützt das in der Flüssigkeit schwebende Aräometer vor Druckschwankungen, die durch die zuströmende Flüssigkeit verursacht werden könnten. Der Apparat wird durch eine muldenförmige Glocke, deren Rand in den Wasserverschluss taucht und die in der Mitte eine Aussparung zur Aufnahme eines Glaskörpers trägt, geschlossen. Der cylindrische Glaskörper hat an seinem unteren Ende eine etwa 2 cm grosse Oeffnung, die als Führung für das Rohr des Aräometers dient, und an seinem oberen Ende eine 0,5 mm feine Oeffnung, welche die Verbindung der den Apparat umgebenden Luft herstellt.

Fig. 222.



Um in ununterbrochenem Betriebe verschiedene Flüssigkeiten nicht nur in bestimmtem Verhältniss mit einander zu mischen, sondern auch gleichzeitig das Maass der Haupt- und Zusatz-

flüssigkeiten genau zu bestimmen, wird nach F. C. Meyer (D. R. P. Nr. 116 350) die eine Flüssigkeit, welche mit A bezeichnet werden möge, durch einen Flüssigkeitsmesser hindurchgeführt und hierbei gleichzeitig ihre Menge gemessen. Von der Menge dieser Flüssigkeit A, welche den Messapparat durchströmt, wird nun die Menge der zweiten Flüssigkeit B abhängig gemacht, welche mit der Flüssigkeit A gemischt werden soll, und zwar dadurch, dass der Flüssigkeitsmesser irgend ein Förderorgan, zweckmässig einen zweiten Flüssigkeitsmesser, eine Pumpe o. dgl. bewegt. Dieses Förderorgan schafft so viel Flüssigkeit nach dem Mischbehälter, als seine Abhängigkeit von dem Messapparat dieses zulässt.

Misch- und Rührvorrichtung mit innerhalb eines offenen oder geschlossenen Gefässes angeordneten rotirenden Rührarmen von beliebiger Form von L. Strube (D. R. P. Nr. 120 222) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Rührarme während ihrer Drehung durch Druck oder Zug einander genähert bez. von einander entfernt werden können.

Vorrichtung zum Fortschaffen ätzender oder gesundheitsschädlicher Gase oder Dämpfe von E. Hilberg (D. R. P. Nr. 122 505) bezweckt das Fortschaffen ätzender Gase mittels einer Pumpe, ohne dass diese mit den Gasen in Berührung kommt. Sie ist im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass ausser einem oder mehreren Behältern zur Herstellung eines Vacuums noch ein oder mehrere Behälter zur Aufnahme von Pressluft vorhanden sind. Diese Behälter stehen unter sich, mit dem zu entleerenden Raum und mit einer Saug- und Druckpumpe durch mindestens zwei sich kreuzende und mit Absperrorganen versehene Rohrleitungen in Verbindung, so dass das Gas aus dem zu entleerenden Raum in die Vacuumbehälter eingelassen und aus diesen durch die Pressluft wieder ausgetrieben werden, und die Pumpe nach Belieben die Vacuumbehälter leeren oder die Pressluftbehälter füllen kann.

Gewinnung von Krystalltrauben wird nach J. Henrici (D. R. P. Nr. 120 220) dadurch erreicht, dass man in einem freien Raume Drähte, Stäbe, Stangen oder mehr oder weniger breite Streifen oder Flächen aufhängt oder aufstellt und an diesen Körpern die zu krystallisirende, gesättigte Lösung herablaufen lässt. Bei dem Herabfliessen findet ausser der Abkühlung noch eine wesentliche Verdunstung der Lauge statt, welche eine rasche Krystallisation bewirken. Da durch das Nachfliessen der Lauge die sich bildenden Krystalle fortwährend mit neuer Nährlösung bespült werden, ist denselben zu energischem Wachsthum Gelegenheit geboten und es werden in Folge dessen dicke Krystalltrauben, aus grossen Einzelkrystallen bestehend, erhalten. Handelt es sich darum, die zu krystallisirende Lauge möglichst weit auszukrystallisiren, so dass die Mutterlauge keine Krystalle mehr abscheidet, dann muss die Krystallisirstrecke entsprechend lang gewählt werden. Handelt es sich dagegen um Umkrystallisation oder Raffination einer Substanz, wobei die Mutterlauge wieder zum Lösen von Rohmaterial verwendet wird, dann wird das vorliegende Verfahren derart ausgeführt, dass die ganze Arbeit einen

geschlossenen Kreislauf bildet, indem die abfliessende Mutterlauge wieder in das Lösegefäss gepumpt, dort gesättigt wird und dann von Neuem an den Drähten herabfliesst.

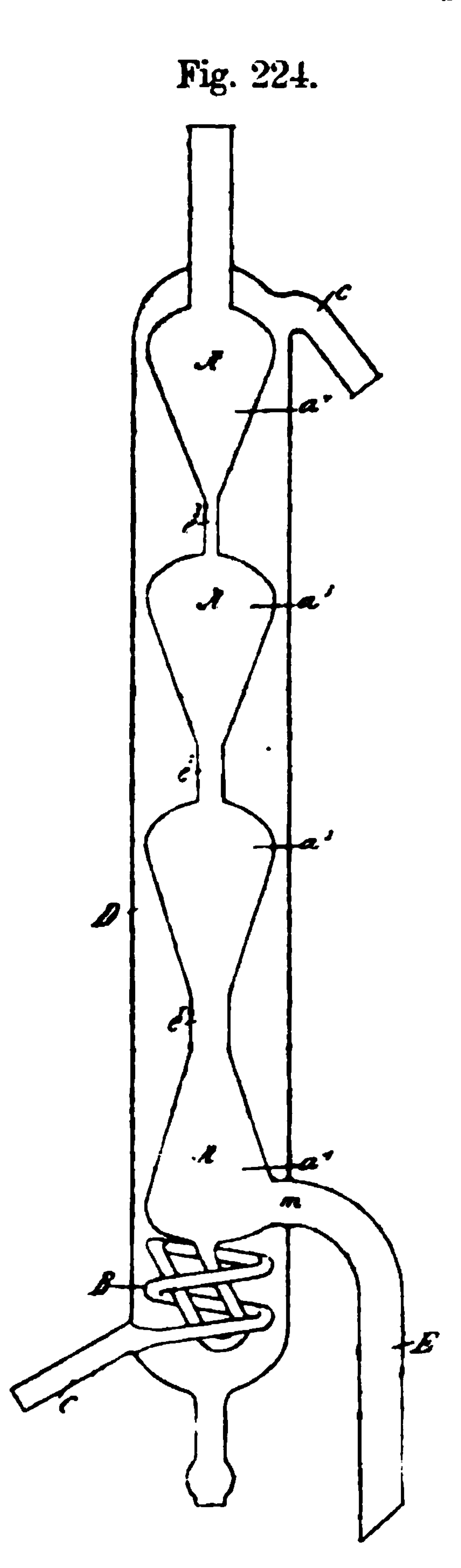
Beim Apparat zur Herstellung von destillirtem Wasser nach C. A. Schuppmann (D. R. P. Nr. 118539) wird Wasser dem Kessel *a* (Fig. 223) zugeführt, welcher mittels einer beliebigen Vorrichtung, also beispielsweise mittels Bunsenbrenners *b*, beheizt wird. Durch die Einwirkung der Wärme wird das in dem Kessel *a* befindliche Wasser in Dampf übergeführt und gelangt über eine Drosselklappe *d* in die Rohrleitung *e*, welche ihn zu den beiden Kühlschlangen *f* führt. Aus diesen letzteren tritt das nunmehr aus dem Dampf entstandene destillirte Wasser in die Rohrleitung *g* ein, welche in eine Kühlschlange *h* mündet, an deren freiem Ende das Wasser in kaltem Zustande entnommen wird. Dem beschriebenen Wege entgegen gerichtet ist der Lauf des Kühlwassers. Dieses tritt durch die mit Ventil *i* versehene Leitung *k* in den die Kühlschlange *h* umgebenden Rückkühler *l* ein, steigt dann in die Leitung *m* zu dem Condensator *n* hinauf und gelangt in die beiden ringförmigen Ueberläufe *o*. Von diesen letzteren strömt das Kühlwasser, sich immer mehr erwärmend, an den Kühlschlangen *f* hinab und sammelt sich in den Trögen *p*, von wo dasselbe mittels Leitungen *q* über einen Ueberlauf *r* zu dem Nachwärmer *c* gelangt, in welchem es zu dem Ableitungsrohr *s* aufsteigt, welches das nunmehr genügend vorgewärmte, ehedem als Kühlwasser dienende Wasser in den Kessel *a* führt.

Fig. 223.

Der Destillations- und Rückflusskühler von A. Landsiedl (D. R. P. Nr. 119502) besteht aus dem Condensator *A* (Fig. 224), in welchem die Condensation der durch die Röhre *E* aus dem Kochgefässe

zugeführten Dämpfe erfolgt. Derselbe weist Erweiterungen $a_1\,a_2\,a_3\,a_4$ und Verengerungen $e_1\,e_2\,e_3$ auf, von denen die letzteren einen um so kleineren Querschnitt haben, je weiter sie von der Einströmungsöffnung *m* der Dämpfe entfernt sind. Der an den Condensator *A* sich anschliessende Kühlkörper *B* bezweckt die Abkühlung des Condensates und die Ableitung desselben nach aussen hin; er ist so angeordnet, dass das in demselben sich ansammelnde bez. denselben durchfliessende Destillat einen hydraulischen, das Entweichen von Dämpfen aus dem Condensator *A* verhindernden Verschluss bilden kann. Das Kühlgefäss *D* kann je nach der Natur des anzuwendenden Kühlmittels verschieden angeordnet sein. Dieser Kühler kann in unveränderter Stellung sowohl als Destillations- als auch als Rückflusskühler verwendet werden, je nachdem die an den Kühlkörper *B* sich anschliessende, zur Ableitung des Destillates dienende Röhre *C* entweder offen oder geschlossen ist, d. h. je nachdem das Destillat durch dieselbe nach aussen hin abfliessen oder nicht abfliessen kann. — Die für den Gebrauch des Kühlers als Rückflusskühler nothwendige Absperrung der Röhre *C* erfolgt entweder mittels eines Stopfens oder mittels eines einfach oder mehrfach durchbohrten Hahnes. Bei Anwendung eines einfach durchbohrten Hahnes oder Stopfens füllen sich der Kühlkörper *B* und der Condensator *A* bis zum tiefsten Punkte der Oeffnung *m* mit Condensat und alles weitere Condensat fliesst sodann durch die Röhre *E* wieder in das Kochgefäss zurück. Ist der Hahn dagegen mehrfach durchbohrt, z. B. T-förmig, so erfolgt der Rückfluss des Condensates durch eine in diesem Falle besonders anzubringende Verbindung, die vom Hahn aus entweder direct oder indirect in das Kochgefäss führt.

Fig. 224.



Für Operationen, welche continuirliches Rühren im Glaskolben neben Erhitzen am Rückflusskühler und gleichzeitige Zugabe an fester oder flüssiger Substanz bedingen, empfiehlt R. Gnehm (Z. angew. 1901, 1209) folgende Einrichtung, die sich für gewisse Arbeiten als sehr zweckmässig erwiesen hat. In den Hals des Kolbens *A* (Fig. 225) wird vermittels eines durchlochten Kautschuk- oder Korkpfropfens *B* das Glasrohr *C* (Fig. 225) eingesetzt, an welches zwei Seitenstutzen D_1 und

D_2 aus entsprechend weiten Glasröhren angeschmolzen sind. In das aus dem Kolben hervorragende Ende des Rohres C wird mit Hilfe eines Korkes E und des Glas- oder Metallrohres F die Rührwelle durchgeleitet. An den Glasstutzen D_2 ist der Rückflusskühler angeschlossen; durch D_1 kann nach Bedarf flüssiges oder festes Material in das im Kolben befindliche Reactionsgemisch eingetragen werden. Der Antrieb des Rührers erfolgt durch die Rolle G.

Fig. 225.

Apparat zur Bestimmung des Sodagehaltes im Kesselspeisewasser von Erfmann (D. R. P. Nr. 116 128).

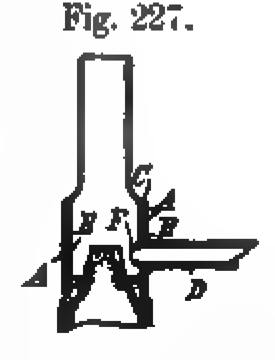
Heizbrenner. Nach J. Ph. B. Sadtler (D. R. P. Nr. 115 106) ist die Anordnung des Brenners der Art, dass die Flammen nach unten gerichtet sind und die Oberfläche des Wassers streifen, so dass die Verbrennung unmittelbar an der Wasseroberfläche stattfindet. Die Verbrennungsproducte werden dann durch innere Flammenröhren nach oben durch die Flammen geführt. Durch diese Anordnung soll die Bildung einer trockenen unangenehmen Hitze vermieden werden.

Vorrichtung zum Reinigen von Bunsenbrennern mittels Druckluft. Nach E. M. Goldstraw (D. R. P. Nr. 123 287) ist ein Ring A (Fig. 226 u. 227) aus Gummi oder ähnlichem elastischen, aber genügend steifem Material mit einem Luftrohr D verbunden, so dass eine Art Klemme gebildet wird. Die Düse F des Rohres D wird dann in eine der Luftöffnungen des Bunsenrohres C eingeführt, während die anderen Löcher B durch den Gummiring A gedeckt werden. Mittels einer Luftpumpe o. dgl. kann Luft durch die Brennertheile gepresst werden. Zunächst wird der Staub durch den Luftzug im Bunsenrohr lose gemacht und dann durch den Rückgang der Luft nachher mitgesaugt bez. mitgenommen.

Fig. 226.

Fig. 228.

Fig. 227.



Bunsenbrenner mit verstellbarem Mischrohr der Compagnie Universelle d'Acétylène (D. R. P. Nr. 118 092.) Auf der mit der Düse o (Fig. 228) versehenen Verschraubung b sitzt die Hülse a mit den Luftzuführungen i und in dieser, von Klemmschrauben v gehalten, das Mischrohr c. Mit Hilfe der Schrauben kann das Bunsenrohr so ein-

gestellt werden, dass seine Achse genau in die Richtung des Gasstromes fällt.

Der Trockenschrank von K. F. Göhmann (D. R. P. Nr. 119805) ist durch Scheidewände in segmentartige Trockenabtheilungen getheilt.

Apparat zur Veraschung von Pflanzenstoffen beschreibt H. Wislicenus (Z. anal. 1901, Heft 7).

Optisches Pyrometer von L. Holborn und F. Kurlbaum (Sitzb. preuss. Akad. 1901, 712). Von der leuchtenden Oeffnung des glühenden Körpers (Ofens, Scharmotteröhren) wird durch eine Linse ein Bild entworfen. In dieses Bild hinein wird ein elektrisch geglühter Draht gebracht, sei es ein Platiniridiumdraht oder für höhere Temperaturen eine Kohlefadenglühlampe. Diese wird wiederum durch eine Linse betrachtet unter Vorlegung eines die Helligkeit dämpfenden rothen Glases. Wird der Draht allmählich durch den Strom erhitzt, so verschwindet er vollständig in dem Augenblicke, wo die Intensität seiner rothen Strahlen die des schwarzen Körpers erreicht; es macht den Eindruck, als löse sich der Draht in einer feurigen Flüssigkeit auf, während die kälteren Schenkel noch auf die Stelle hinweisen, auf welche die Aufmerksamkeit zu lenken ist. Jede am Strommesser abgelesene Stromstärke entspricht einer bestimmten Temperatur des zu messenden Körpers, welche empirisch festgestellt wird. Die photometrische Anordnung ist sehr empfindlich, weil sie der Bedingung entspricht, dass die Grenzkanten der zu vergleichenden Flächen vollkommen verschwinden; andererseits werden nur geringe Ansprüche an die Genauigkeit der photometrischen Messung gestellt, weil die Helligkeit sehr schnell mit der Temperatur ansteigt. Die Höhe, bis zu welcher mit dem einfachen Instrument Temperaturen zu messen sind, ist durch die Möglichkeit der Beanspruchung der Glühlampe gegeben, sie geht also unter normalen Verhältnissen bis etwa 2000°.

Apparat zur Herstellung von Salpetersäure. Nach R. Hasenclever (Chem. Ind. 1901, 190) bewährt sich das von Uebel angegebene Verfahren (J. 1899, 407). Darnach werden zwei neben einander liegende Kessel *A* (Fig. 229 u. 230) abwechselnd mit Salpeter und bei der Annahme, es solle starke Salpetersäure fabricirt werden, mit Polysulfat beschickt und erhitzt. Ist dann die Hauptmenge der Salpetersäure ausgetrieben, so wird der Inhalt der oberen Kessel in einen darunter befindlichen Kessel *B* abgelassen, welcher stets heisses Bisulfat enthält. Hier entweichen die letzten Reste von Salpetersäure. Das heisse Bisulfat des unteren Kessels wird mit vorgewärmter 60er Schwefelsäure in berechnetem Verhältniss in eine vorgelegte Gussschale *C* abgezogen, wobei das Hydratwasser der Schwefelsäure entweicht und durch einen Dunstfang abgeleitet wird. Die Hälfte des gebildeten Polysulfates wird zur Zersetzung einer neuen Menge Salpeter im oberen Kessel hochgebracht. Ist eine anderweitige Verwendung des überschüssigen Polysulfates nicht beabsichtigt, so wird jeweils nur die Hälfte des im unteren Kessel *B* ausgefeuerten Bisulfates mit Schwefelsäure in die Schale *C*

abgezogen, die andere Hälfte dagegen seitwärts abgelassen und wie bisher als Bisulfat anderweitig verwendet oder verkauft. Die Feuerung *F* erhitzt die Retorte *C* und dann den Kessel *B*, welche beide vor der Stichflamme durch Gewölbe geschützt sind, und bestreichen die abziehenden Gase, je nach der Schieberstellung, dann die Kessel *A* oder *A'*. Die beiden oberen Kessel, welche zur ersten Zersetzung des Salpeters dienen, werden zu diesem Zwecke auf eine Temperatur von 170 bis 200° erhitzt. Der Ablassstutzen von *B* zur Schale *C* mit Ventil *v''* ist so hoch angeordnet, dass *B* nie vollständig leer laufen kann, sondern in demselben ein Sumpf von Bisulfat zurückbleibt. Dieses im unteren Kessel *B* stets befindliche Bisulfat wird auf einer constanten Temperatur von 280 bis 300° gehalten, um aus dem zufliessenden Inhalt der oberen Kessel die letzten Reste von HNO_3 und H_2O auszutreiben und die für die Entwässerung des zu bildenden Polysulfats nöthige Temperatur zu erreichen. Der Apparat wird angefeuert; einer der oberen Kessel z. B. *A* wird mit etwa 400 k Salpeter beschickt, der in flachen Trockenschalen *TT'* auf der Ofendecke vorgetrocknet werden kann; die Einführung des Salpeters erfolgt durch die Oeffnungen *HH'*, welche nach dem Einfüllen und Ausbreiten im Kessel durch gut passende Deckel verschlossen und durch aufgeworfenen Salpeter vollständig abgedichtet werden. Ist in vorstehender Weise Kessel *A* mit Salpeter beschickt, so wird durch den

Fig. 229.

Fig. 230.

S-Verschluss geschmolzenes Polysulfat mittels des hochgebrachten Kippkübels *K* direct oder nach vorheriger Entleerung in Messkasten allmählich eingeführt. — Steht zur Inbetriebnahme des Apparates kein Polysulfat zur Verfügung, so hat die erste Beschickung der beiden oberen Kessel mit Salpeter und Schwefelsäure zu erfolgen. Die Einführung des 120 bis 150° heissen Polysulfates muss zur Vermeidung zu heftiger Salpetersäuredestillation allmählich geschehen und erfordert je nach der Grösse der angewandten Salpetermenge $^1/_2$ bis 1 Stunde. Während der Einführung des heissen Polysulfates ist der Feuerschieber *z* von Kessel *A* geschlossen und *z'* geöffnet. Hierauf wird Kessel *A* durch Oeffnungen von Schieber *z* erwärmt. Hat der Kesselinhalt von *A* eine Temperatur von etwa 170° erreicht, so ist der grösste Gehalt von Salpetersäure ausgetrieben, und die leicht flüssige Schmelze erhält nur noch geringe Mengen Salpetersäure mit Wasser, dessen Menge abhängig ist von dem Feuchtigkeitsgehalt des Salpeters und dem Wassergehalt des Polysulfates oder der Schwefelsäure. Es wird dann der Inhalt von *A* durch Ventil *v* langsam in den unteren Kessel *B* abgelassen. Durch das Einlassen des oberen nur etwa 170 bis 180° heissen und daher ungenügend ausgetriebenen Kesselinhaltes von *A* in die heisse Bisulfatschmelze des unteren Kessels *B* wird unter Vermeidung des beim directen Ausfeuern der Kessel nach altem Verfahren so lästigen starken Aufschäumens des Kesselinhaltes alle noch in der Schmelze enthaltene Salpetersäure und alles Wasser in kürzester Zeit ausgetrieben. — Der von *A* abgelassene Inhalt bleibt so lange in *B*, bis der in der Zwischenzeit beschickte Kessel *A'* so weit abgetrieben, dass er nach *B* abgelassen werden kann. Es dauert dies etwa $3^1/_2$ bis 4 Stunden. Darnach wird Kessel *B* in Schale *C* abgelassen, und gleichzeitig läuft die gemessene Menge 60er Schwefelsäure oder Absäure zu. Dadurch ist Kessel *B* zur Aufnahme des unterdessen abgetriebenen Inhalts von *A'* vorbereitet. Zur Wiederbeschickung von Kessel *A* nach ungefähr einstündigem Stehen bei geschlossenem Schieber *z* zur Abkühlung wird der Inhalt der Polysulfatschale *C* in Kübel *K* abgezogen, mittels Hebevorrichtung hochgezogen, und es wiederholt sich die Arbeit wie vorbeschrieben, indem etwa alle 4 Stunden abwechselnd Kessel *A* oder *A'* neu mit Salpeter und Polysulfat beschickt wird. Es kann in gleicher Weise und mit denselben Vortheilen in Bezug auf Leistung und Kohlenersparniss mit diesem Apparat statt mit Polysulfat auch mit Schwefelsäure die Salpeterzersetzung ausgeführt werden.

Kälteerzeugung und Verwendung.

Erzeugung von Kälte mittels einer continuirlich wirkenden Absorptionskältemaschine. Nach H. Geppert (D. R. P. Nr. 122 948) ist im Verdampfer und Absorber und erforderlichenfalls auch in einem Theile des Condensators ausser den Verdampfer- und Absorptionsflüssigkeiten und ihren Dämpfen noch eine solche Menge

eines anderen Gases oder Dampfes enthalten, dass die Spannung im Verdampfer und Absorber gesteigert und der Spannung im Condensator und Kocher annähernd gleich gemacht wird. Hierdurch wird bewirkt, dass die Bewegung der Dämpfe im Verdampfer und Absorber durch Diffusion in dem beigefügten Gase vor sich geht und ein gleicher Druck in der ganzen Vorrichtung herrscht, wodurch die Verwendung von Regulirventilen u. dgl. entbehrlich wird.

Absorptionskältemaschine von H. Lyon (D. R. P. Nr. 119997). — Der Condensator für Absorptionskältemaschinen von P. Pfleiderer (D. R. P. Nr. 117499) besteht aus zwei mit einander verbundenen, neben einander angeordneten, Kühlgefässen, von denen das eine mit einem schlechten Wärmeleiter ausgekleidet ist und von den bei Umkehr des Processes aus der Kältekammer zurückkehrenden kalten Gasen abgekühlt werden kann, um die Temperatur der im Kühlgefässe condensirten Gase weiter zu erniedrigen.

Kühlvorrichtung für Gase oder Flüssigkeiten von G. Depenheuer (D. R. P. Nr. 122782) besteht aus einem doppelwandigen Cylinder mit seitlich angebrachten und mit Gegengewichten versehenen Abstreifern, welcher durch hohle Arme auf einer eben solchen Achse gehalten und in einem Kasten drehbar gelagert ist. Die Kühlung erfolgt durch Verdunsten der Kühlflüssigkeit, unmittelbar an einer sich selbstthätig reinigenden Kühlfläche.

Verfahren zur Verwendung flüssiger Gase für Kühl- und Gefrierzwecke von E. C. Hargrave (D. R. P. Nr. 119344) besteht darin, dass man die verflüssigten Gase durch ein in dem Kühl- oder Gefrierraum angebrachtes Rohrnetz leitet und dabei einen Theil der Flüssigkeit in solchen Mengen sich vergasen lässt, dass der übrige Theil im flüssigen Zustande erhalten bleibt und ein Ueberdruck vermieden wird.

Kühlanlage. Nach J. Overhoff (D. R. P. Nr. 117500) werden zur Erzielung einer gleichmässigen Berieselung der mit treppenartig über einander aufgebauten Vertheilungsböden versehenen Kühlanlagen die Vertheilungsböden an ihren freien Enden mit Querleisten versehen, so dass zu Folge der durch Leisten und Boden entstehenden Gefässe die gesammte Bodenfläche beständig wasserbedeckt ist.

Einrichtung für Eisenbahnwagen zur gleichzeitigen Erzeugung von Kälte und carburirter Luft. Nach L. Ehrenbrod (D. R. P. Nr. 120545) dienen die zum Carburiren der Luft verwendeten Dämpfe flüchtiger Kohlenwasserstoffe zugleich als Abkühlungsmittel für die verdichtete Kohlensäure, insofern die zum Verdampfen der flüchtigen Kohlenwasserstoffe erforderliche Wärme der Kohlensäure entzogen wird. Zu diesem Zwecke ist das die Kohlensäure führende Schlangenrohr, welches mit einem zweiten in einer Salzlösung eingetauchten Schlangenrohr in Verbindung steht, in dem Behälter an-

geordnet, welcher mit einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, beispielsweise Benzin, gefüllt ist. Die Kohlensäure, welche bei ihrer Expansion in dem von der Salzlösung umgebenen Schlangenrohr diese Lösung abgekühlt und demgemäss Wärme aufgenommen hat, gibt daher letztere in dem zweiten Schlangenrohr an das Benzin ab und wird somit wieder gekühlt (??).

Bei dem Kühlschrank, welcher die Kühlwirkung in bekannter Weise durch Verflüchtigung flüssiger Kohlensäure bewerkstelligt, mündet nach F. E. Müller (D. R. P. Nr. 116 529) das im Schrank angeordnete Röhrensystem in einen in den Schrank eingebauten Wasserkasten. Dadurch wird die bei der Verflüchtigung eintretende Wärmebindung in zweierlei Weise nutzbar gemacht: zunächst in bekannter Weise im Röhrensystem, dann aber auch in dem den Eiskasten der gewöhnlichen Eisschränke ersetzenden Wasserkasten, dessen Wasserinhalt durch die hindurchblasende Kohlensäure stark abgekühlt und in Folge dessen zu einem längere Zeit vorhaltenden „Kältesammler" wird.

Vorrichtung zur Erzeugung von kohlensaurem Roh- oder Speiseeis von F. E. Müller (D. R. P. Nr. 116 277) unterscheidet sich von den bekannten, zur Erzeugung kohlensauren Eises durch Einleiten flüssiger Kohlensäure in das zum Gefrieren zu bringende Wasser dienenden Vorrichtungen dadurch, dass das die Kohlensäure aus der Flasche zuführende Rohr unterhalb des niedrigsten Wasserstandes in schräger Stellung gegen den Gefässboden mündet, ohne aber sich in das Gefässinnere hinein zu erstrecken. Vermöge dieser Anordnung erreicht man, dass der eintretende Kohlensäurestrom auf den Gefässboden aufprallt und in Folge der dadurch entstehenden Zertheilung die Flüssigkeit vollständig durchdringt und mit Kohlensäure durchsetzt.

Klareis wird nach H. Kaufmann (D. R. P. Nr. 120 546) dadurch erzeugt, dass das Wasser in den Zellen schichtenweis zum Gefrieren gebracht wird, indem letztere mittels schräger Zuführungsvorrichtungen allmählich in die Salzlösung getaucht werden. Da hierbei die Luft Gelegenheit findet, nach oben aus den Zellen zu entweichen, ist die Möglichkeit gegeben, vollständig klares Eis erzeugen zu können.

Vorrichtung zur Herstellung von Natur-Krystalleis von N. Radulovits (D. R. P. Nr. 123 986) besteht im Wesentlichen darin, dass das zum Gefrieren zu bringende Wasser aus Leitungsröhren über conische Hohlkörper und an mit diesen lösbar verbundenen Leitern (Schnüren u. dgl.) herniederfliesst.

Zur Herstellung von Klareis wird nach Angabe der Maschinenbauanstalt Humboldt (D. R. P. Nr. 118 000) das Wasser vorher auf etwa 66° gebracht, um die Luft auszutreiben. — C. Oetling (D. R. P. Nr. 123 987) will die kalte Soole an die schwingende Gefrierzelle spritzen.

Bericht über die Aufnahme verflüssigter Gase in das Verzeichniss derjenigen Güter, welche in Kesselwagen befördert werden dürfen[1].

Bei Beurtheilung der vorliegenden Frage gingen wir davon aus, dass der Zweck der beabsichtigten Tarifergänzung der ist, künftig dem Tarife die bisher den Festsetzungen des Verkehrsverbandes allein überlassene Bestimmung darüber zu sichern, welchen Gütern überhaupt die zweifellos eine Vergünstigung in sich schliessende Kesselwagenbeförderung nach den Bestimmungen des § 35 der Allgemeinen Tarifvorschriften zugestanden werden soll, und dass dementsprechend für die Zulassung eines Gutes neben etwaigen, in der besonderen Beschaffenheit desselben liegenden Zweckmässigkeitsgründen vornehmlich der Nachweis des wirthschaftlichen Bedürfnisses ausschlaggebend sein müsse.

Der Verkehrsverband hat in seiner Kundmachung 19 ein Bedürfniss für die Beförderung in Kesselwagen bei folgenden verflüssigten Gasen als vorliegend anerkannt: Kohlensäure, Stickoxydul, Ammoniak, Chlor, wasserfreie schweflige Säure, Chlorkohlenoxyd (Phosgen).

Inwieweit dabei neben technischen, aus der physikalischen Eigenart dieser Flüssigkeiten sich ergebenden Gründen die Frage der wirthschaftlichen Nothwendigkeit in Betracht gezogen worden ist, entzieht sich unserer Kenntniss. Indess ist seit dem Erscheinen dieser Artikel in dem Verzeichnisse der Kundmachung 19, d. i. seit dem Jahre 1893, nur für Kohlensäure und schweflige Säure von der Erlaubniss der Beförderung in Kesselwagen Gebrauch gemacht worden.

1. Kohlensäure und wasserfreie schweflige Säure. Nach der Anlage I zu der Niederschrift über die Badener Unterausschuss-Sitzung vom 8. Mai 1900 und dem zugehörigen Ergänzungsblatte sind in den Wagenpark der deutschen Eisenbahnen bisher 20 Gefässwagen für flüssige Kohlensäure und 15 für wasserfreie schweflige Säure eingestellt worden.

Welche Bedeutung der Gefässwagenverkehr der flüssigen Kohlensäure seit ihrer Massenverwendung in der Sodawasserfabrikation, bei Bierdruck- und Kühlapparaten u. s. w. genommen hat, ist aus den jüngsten Verhandlungen der Tarifcommission über die Frachtberechnung für Kohlensäurewagen noch erinnerlich. Von etwa 15 Millionen kg Kohlensäure, welche in Deutschland jährlich theils aus Erdquellen, theils auf künstlichem Wege durch Verbrennen von Koks gewonnen werden, wird der weitaus grössere Theil in Gefässwagen befördert, die von Süd-, Mittel- und Norddeutschland aus ihr über ganz Deutschland verbreitetes Absatzgebiet aufsuchen.

Der Verkehrsumfang der wasserfreien schwefligen Säure (Schwefligsäure-Anhydrid) in Kesselwagen ist geringer, kann aber immerhin nach den uns gewordenen Angaben auf 2500 t für das Jahr geschätzt werden. Das in grösseren Mengen beim Rösten von kiesigen Erzen und Schwefelmetallen als Nebenproduct gewonnene Gas, welches für den Transport verflüssigt wird, dient in flüchtiger Form oder in Wasser gelöst in vielen Industriezweigen zum Bleichen gewisser thierischer und vegetabilischer Stoffe, zur Desinfection und als Conservirungsmittel. Versandtgebiete sind die Bezirke von Kattowitz, Altona, Essen und Ludwigshafen. Als Absatzgebiete sind uns Schlesien, Sachsen, Hannover, Rheinland und Westfalen bekannt.

Die Bedürfnissfrage hinsichtlich der Kohlensäure und der schwefligen Säure steht ausser allem Zweifel; die Aufnahme jener beiden Gasarten in den Tarif bedarf keiner weiteren Erörterung.

2. Ammoniak. Unter den übrigen verflüssigten Gasen der Kundmachung 19 nimmt dem Verkehrsumfange nach Ammoniak die erste Stelle ein. Das Ammoniakgas wird bei der Darstellung im Grossen durch Destillation der bei

1) Erstattet von der Kaiserlichen Generaldirection der Eisenbahnen in Elsass-Lothringen in den Berathungen des Unterausschusses der ständigen Tarifcommission der Deutschen Eisenbahnen zu Nürnberg, den 23. November 1900.

der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen entstehenden Condensationswässer mit Kalkhydrat gewonnen. Es verflüssigt sich bei 0° und 4,19 oder 15° und 7,14 Atm. Druck und stellt in diesem Zustande eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, ähnlich der flüssigen Kohlensäure und schwefligen Säure dar, welche hauptsächlich zur Kälteerzeugung in Kühl- und Eismaschinen der Bierbrauereien und Eisfabriken Verwendung findet. Indess sind die Verbrauchsmengen verhältnissmässig gering. Selbst in grossen Etablissements genügt ein Quantum von einigen tausend kg für den Jahresbedarf. Der Versandt geschieht in Stahlflaschen. An sich wäre die Herstellung von Gefässwagen zum Transport des Ammoniaks ähnlich denjenigen der Kohlensäure, die eine Vereinigung von mehreren (36 bis 39) grösseren Stahlflaschen darstellen, sehr wohl denkbar. Denn das flüssige Ammoniakgas steht unter einem geringeren Druck als die verflüssigte Kohlensäure. Für diese Transportgefässe schreibt demgemäss die Verkehrsordnung nur eine Druckfestigkeit von 100 Atm. gegen 250 der Kohlensäurebehälter vor, so dass das Mehrgewicht der Behälter, welches durch das grössere Volumen des Ammoniaks (0,62 spec. Gew. gegen 0,83 der Kohlensäure) bedingt ist, durch die aus der geringeren Wandstärke der Ammoniakbehälter sich ergebende Gewichtsersparniss ausgeglichen wird. Wenn trotzdem ein Massentransport des Ammoniaks in Gefässwagen bisher nirgends aufgetreten ist, so liegt dies offenbar an den verhältnissmässig niedrigen Verbrauchsmengen, die den Bau der immerhin sehr kostspieligen Specialwagen unrentabel erscheinen lassen. Die Aenderung des jetzigen Zustandes wäre also nur von einer Steigerung des Verbrauchs zu erwarten. Eine solche ist jedoch um so weniger abzusehen, als die Verwendung des Ammoniaks bereits nicht unwesentlich durch die Konkurrenz der sog. Pictet'schen Flüssigkeit, einer Mischung von Kohlensäure und schwefliger Säure, sowie der Kohlensäure selbst, beeinflusst wird.

Wir halten die Aufnahme des verflüssigten Ammoniakgases in das beabsichtigte Verzeichniss des Tarifs zur Zeit nicht für erforderlich.

3. Chlor. Das Chlorgas wird fabrikmässig aus Braunstein und Salzsäure hergestellt. Es verdichtet sich bei 0° und 3,66 oder 15° und 5,75 Atm. Druck zu einer grüngelben Flüssigkeit von 1,469 spec. Gew. Der verhältnissmässig geringen Dampftension (bei gewöhnlicher Temperatur etwa 5 Atm.) und dem geringen Volumen des Chlors entsprechend, verlangen die Sicherheitsvorschriften der Verkehrsordnung beim Transport in Eisen- oder Stahlgefässen eine Druckfestigkeit der letzteren von nur 50 Atm. und gestatten als Minimalfüllung 1 k Flüssigkeit auf je 0.9 *l* Fassungsraum. Unter diesen Bedingungen ist die Construction und Anwendung grösserer Transportcylinder für Chlor zwar noch leichter zu ermöglichen als für Kohlensäure und Ammoniak, zumal auch die Verbrauchsmengen recht erhebliche sind. Denn das Chlorgas findet ausgedehnte Verwendung in vielen Industrien, hauptsächlich zu Bleichzwecken und als Desinfectionsmittel. Gleichwohl sind Gefässwagen nicht in Benutzung, und selbst der Verkehr des flüssigen Chlors in kleinen Eisenflaschen ist kein nennenswerther. Vielmehr erscheint das Product im Handel fast ausschliesslich in der bekannten Form von Chlorkalk oder Bleichkalk, oder in Gestalt von Hypochlorit (unterchlorigsaurem Natron).

Die Bleichereien stellen sich die für ihre Zwecke erforderliche wässerige Lösung aus Chlorkalk (unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium) oder aus unterchlorigsaurem Natrium selbst her. Farbenfabriken bereiten sogar vielfach ihren Bedarf an Chlorstoff direct aus Braunstein und Salzsäure an Ort und Stelle. Gegenüber diesen verhältnissmässig einfachen Gewinnungs- und Anwendungsmethoden ist die Verflüssigung des Chlorgases und der Transport in diesem Zustande für die Zwecke der Industrie bisher nicht lohnend. Man hat zwar in neuerer Zeit schon versucht, die Verflüssigung an Stelle der Chlorkalkfabrikation in grösserem Maassstabe vorzunehmen. Ob aber diese Versuche den gewünschten Erfolg haben werden, ist fraglich und hängt insbesondere auch davon ab, dass die Industrie Verbrauch und Anwendung des Chlors der flüssigen Form anzupassen vermag.

Zur Zeit und für die nächste Zukunft kann daher ein Bedürfniss nach Zulassung des Gefässwagenbetriebes für flüssiges Chlor nicht angenommen werden.

4. Chlorkohlenoxyd. Aehnliche Verhältnisse zeigt das Chlorkohlenoxyd (Phosgen), ein aus Chlor und Kohlenoxyd gewonnenes, leicht zu verflüssigendes Gas, welches hauptsächlich für Zwecke der Theerfarbenindustrie, bei der Herstellung von Krystallviolett, Victoriablau und verschiedenen Säureviolетten verwendet wird. Für den Transport des verflüssigten Gases sieht die Verkehrsordnung die gleichen Bedingungen vor, wie für schweflige Säure, d. i. 30 Atm. Druckfestigkeit der metallenen Behälter und als höchste zulässige Füllung 1 k Flüssigkeit auf 0,8 *l* Fassungsraum. Das Chlorkohlenoxyd liesse sich hiernach ebenso leicht wie die schweflige Säure in Kesselwagen befördern. In der Praxis ist jedoch diese Beförderungsart nie in Anwendung gekommen, und selbst der bis vor einigen Jahren noch ziemlich umfangreiche Versandt in eisernen Druckflaschen hat erheblich nachgelassen, weil die Farbenfabriken sich neuerdings das Phosgen selbst darstellen und gleich in gasförmigem Zustande verwenden. Anzeichen, die auf eine Aenderung dieser Verhältnisse hindeuten, sind nicht bekannt. Wir empfehlen daher, auch das Chlorkohlenoxyd, als für den Kesselwagentransport in absehbarer Zeit nicht in Betracht kommend, von der Aufnahme in das Verzeichniss des Tarifs auszuschliessen.

5. Stickoxydul. Das Gleiche gilt hinsichtlich des Stickoxyduls. Dieses meist aus salpetersaurem Ammoniak durch vorsichtiges Erhitzen dargestellte Product ist unter dem Namen „Lachgas" oder „Lustgas" bekannt und findet, abgesehen von Zwecken des Laboratoriums, nur in der Chirurgie bei kurzen Operationen, besonders bei Zahnoperationen, als Anästheticum Verwendung. Es verflüssigt sich bei 0° und 36 Atm. Druck und wird in kleinen Stahlflaschen von etwa 1 k Inhalt versandt. Angesichts des Verwendungszweckes liegt es auf der Hand, dass die Verbrauchsmengen geringe sind. Dieser Umstand in Verbindung mit dem grossen Volumen und der sehr beträchtlichen Dampfspannung des Stickoxydul — für den Bahntransport schreibt die Verkehrsordnung die gleichen Bedingungen vor wie für Kohlensäure, nämlich 250 Atm. Druckfestigkeit der Behälter und für je 1 k Flüssigkeit einen Fassungsraum von 1,34 *l* — schliesst die praktische Möglichkeit einer Beförderung in Gefässwagen aus. — Die Aufnahme von Stickoxydul in das Verzeichniss kommt hiernach nicht in Frage.

Mit diesen Gasen ist die Reihe derjenigen, deren Verflüssigung bisher gelungen ist, keineswegs erschöpft. Alle Gase können durch Verdichtung und Abkühlung in den flüssigen Zustand übergeführt werden, nur sind die Bedingungen, unter welchen die Verflüssigung vor sich geht, sehr verschieden. Ein jedes Gas verlangt zu seiner Verflüssigung die Abkühlung auf eine gewisse Temperatur, oberhalb welcher es durch keinen Druck im flüssigen Zustande erhalten werden kann. Diese Temperaturen, die sog. kritischen, haben bei den verschiedenen Körpern ungleiche Höhen. Bei einigen, z. B. Kohlensäure und den übrigen bereits genannten Gasen, liegen sie weit über dem Nullpunkte, bei anderen erheblich unter demselben.

Für praktische Zwecke werden fabrikmässig nur solche Gase verflüssigt, deren kritische Temperaturen oberhalb der Wärme der äusseren Luft liegen, so dass sie bei jeder herrschenden Aussentemperatur flüssig erhalten werden können. Nur diese können für den Bahntransport überhaupt, und für den Kesselwagentransport, wie dargethan, auch nur unter gewissen weiteren Bedingungen in Betracht kommen.

Als zu praktischen Zwecken verflüssigte Gase nennen wir der Vollständigkeit halber noch das Acetylen und das Methylchlorid.

6. Acetylen. Nach den Bestimmungen der Verkehrsordnung müssen die Gefässe für flüssiges Acetylen einen inneren Druck von 250 Atm. aushalten können. Für je 1 k Flüssigkeit ist ein Fassungsraum von 3,0 *l* vorgeschrieben. Unter diesen Umständen ist ein Massentransport auf einem Wagen ausgeschlossen. Abgesehen davon ist die Verflüssigung des Acetylengases mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil dieser Körper sich in der Wärme leicht zersetzt und sehr gefährliche Explosionen verursacht. Es wird deshalb vorgezogen, an seiner Stelle das bekannte Calciumcarbid an die Bedarfsorte zu transportiren, zumal sich aus

diesem Stoffe das Acetylengas mit grosser Leichtigkeit durch einfache Wasserzuführung gewinnen lässt.

7. Methylchlorid. Das aus Holzgeist, Kochsalz und Schwefelsäure gewonnene Methylchloridgas wird wie Stickoxydul als Anästheticum verwendet und nur in geringen Mengen in kleinen Stahlflaschen flüssig zum Versandt gebracht. Es kommt ebenso wenig wie Stickoxydul für den Massentransport in Frage.

Die übrigen Gase dienen in flüssiger Form fast ausschliesslich wissenschaftlichen Zwecken. Nur wenige unter ihnen, nämlich Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Leuchtgas, Oelgas und Petroleumgas, haben bisher eine technische Bedeutung erlangt. Dieselben werden jedoch im Allgemeinen nur im mässig verdichteten (nicht verflüssigten) Zustande entweder in die Stahlbehälter zur weiteren Verwendung an anderen Orten gepresst oder in dieser Beschaffenheit durch Rohrleitungen an näher gelegene Verbrauchsstätten geführt. Ihre Verwendung in flüssiger Form ist an den Ort der Gewinnung gebunden, weil sie ihrer tiefliegenden kritischen Temperaturen wegen nicht versandtfähig sind. Die atmosphärische Luft wird seit dem Jahre 1895 in dem Linde'schen Apparate verflüssigt. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Verwendung der flüssigen Luft haben sich jedoch bisher nur wenige als brauchbar erwiesen. Als Sprengmaterial soll sie sich bewähren. Ihre Anwendung zu Heilzwecken (z. B. zum Fortbeizen von äusseren Krebsgeschwüren durch die intensive Kältewirkung) scheint weniger Zukunft zu haben, weil an ihrer Stelle die überall leicht zu bereitende feste Kohlensäure in bequemerer Weise benutzt werden kann. Indess ist, wie sich auch die Zukunft der flüssigen Luft gestalten mag, ihre Verwendung immer auf den Ort der Herstellung beschränkt, so dass sie im Bahnverkehr überhaupt nicht auftritt.

Mit den vorstehenden Ausführungen glauben wir dargethan zu haben, dass zwar eine grössere Anzahl von Gasen für Zwecke der Industrie und Technik bereits verflüssigt wird, dass aber unter diesen zur Zeit nur eine beschränkte Zahl für den Bahntransport überhaupt, und eine noch geringere für die Massenbeförderung in Gefässwagen in Betracht kommt. Wir verkennen zwar nicht, dass bei der Beweglichkeit der Technik und bei dem steten Fortschreiten der Industrie, die immer neue Stoffe sich nutzbar macht, ein Verharren in dem gegenwärtigen Zustande beschränkter Anwendung der flüssigen Gase kaum anzunehmen ist. Insbesondere glauben wir auch, dass die Industrie der comprimirten Gase, welche schon während der kurzen Dauer ihres Bestehens einen erheblichen Umfang angenommen hat, noch weiterer Entwickelung fähig ist und in manchen Fabrikationszweigen und Gewerben Umwälzungen hervorrufen wird. Wir sind aber der Ansicht, dass die derzeitige Beurtheilung der Frage, für welche Artikel ein Bedürfniss nach Beförderung in Gefässwagen anzuerkennen ist, nur die gegenwärtigen Verhältnisse als zuverlässige Basis ins Auge fassen kann. Da ein solches Bedürfniss unter den verflüssigten Gasen bisher nur für Kohlensäure und schweflige Säure hervorgetreten und nachweisbar ist, so werden in das beabsichtigte Verzeichniss des Tarifs zunächst nur diese beiden Gase aufzunehmen sein. Die Einreihung etwaiger weiterer Gase wird der weiteren Entwickelung von Technik und Industrie und den sich daraus ergebenden Anträgen zu überlassen und von der jedesmaligen besonderen Prüfung abhängig zu machen sein.

Wir empfehlen somit, in das Verzeichniss derjenigen Artikel, welche auf Grund des § 35 Allg. Tarifvorschriften in Gefässwagen befördert werden dürfen, aufzunehmen:

„Verflüssigte Gase, folgende:

a) Kohlensäure,

b) wasserfreie schweflige Säure.“

Neue Bücher[1]).

F. Abraham: Methodische Werthbeurtheilung der Witwatersrand-Goldbergbau-Unternehmungen (Berlin, Boll & Pickardt).

E. Baumerker: Leopoldshall, seine Entstehung, Entwickelung und Bedeutung (Leopoldshall 1901). Pr. 30 Pfg.

L. Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. 5. Abth.: Das 19. Jahrhundert von 1860 bis zum Schluss. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)

Die vorliegenden 3 Lieferungen dieses letzten Bandes des vortrefflichen Geschichtswerkes ist technisch ganz besonders beachtenswerth, weil es die neuere Zeit behandelt.

O. Bock: Die Ziegelfabrikation (Leipzig, B. F. Voigt). Pr. 10,5 Mk.

F. Bössner: Die Verwerthung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen auf Blutlaugensalz, Ammoniak- und Rhodanverbindungen (Wien, F. Deuticke).

F. Clauss: Wassergaserzeugung (Berlin, M. Krayn).

E. F. Dürre: Die Hochofenbetriebe am Ende des 19. Jahrhunderts (Berlin, Löwenthal).

Ferd. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlennoth (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). Pr. 3 Mk.

Prof. Haeussermann (Chemzg. 1902, 17) schreibt darüber: „In der vorliegenden Schrift beabsichtigt der durch seine technologischen Werke allgemein bekannte Verf., die Ursachen der Kohlennoth von 1900 klarzulegen und ausserdem auf die Mittel hinzuweisen, durch welche sich dem Wiedereintritt einer derartigen Calamität wirksam begegnen lässt. Dass die aus berufenster Feder stammende Schrift Anspruch auf die Beachtung der maassgebenden Kreise machen darf, braucht kaum erwähnt zu werden, und es ist nur zu wünschen, dass die darin enthaltenen Lehren von allen Brennstoffconsumenten beherzigt werden möchten."

---

1) Der Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche nicht dem Verf. des Jahresb. eingeschickt wurden und diejenigen, welche nichts Besonderes bieten, lediglich mit Titel angeführt. F. Fischer.

Prof. Witt (Chem. Ind. 1902, 56): „Die noch nicht beseitigte Steigerung der Kohlenpreise bringt es mit sich, dass das Interesse an den Productionsverhältnissen dieses wichtigsten Rohstoffes fast aller Industrien eine erhebliche Steigerung erfahren hat. Auf die mannigfachen Fragen über die Art und Grösse des Vorkommens von Kohlen in den meisten Ländern, über ihre Ausgiebigkeit, Förderungs- und Transport-Verhältnisse u. s. w., welche sich unter solchen Umständen jedem Denkenden aufdrängen, gibt die vorliegende Arbeit willkommenste Auskunft. Dieselbe ist mit bewunderungswürdigem Fleisse aus allen verfügbaren und nicht immer leicht zugänglichen Quellen zusammengetragen und entrollt für denjenigen, der sich die Mühe gibt, das umfassende Zahlenmaterial mit Verständniss zu studiren, ein anschauliches Bild über den gegenwärtigen Zustand der Frage. Die nicht sehr umfangreiche Broschüre sei daher bestens empfohlen."

Prof. v. Lippmann (D. Zucker. 1901, 2126): „Der rühmlichst bekannte Verf. suchte in diesem sehr knapp gefassten Werke eine übersichtliche Darstellung aller technologisch wichtigen Verhältnisse aus dem im Titel angeführten Gebiete zu geben; das ist ihm in vortrefflicher Weise gelungen, so dass die Interessenten, und zu diesen gehören in erster Linie alle Industriellen, aus dem Studium dieser Schrift die mannigfachste Belehrung empfangen werden, um so mehr, als es nicht nur keine Haupt-, sondern auch keine Nebenfrage socialer, ökonomischer und chemischer Natur gibt, die nicht wenigstens gestreift, oder entsprechend ihrer Wichtigkeit kurz erörtert wurde. Die Anschaffung des Buches kann daher Jedermann bestens empfohlen werden."

Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe. 2. Band: Presskohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Mit 370 Abb.

„Das Buch ist klar und anziehend geschrieben und dürfte für die betreffenden Industriezweige sowohl wie für den Feuerungstechniker und Hüttenmann von Werth sein." (Z. Bergh. 1901, 111.)

F. W. Küster (Bergh. 1901, 536) hat nur daran auszusetzen: „Recht störend bei der Lectüre ist übrigens der Druck in deutschen Lettern und die Anwendung einer seit mehr als 20 Jahren ausser Kurs gesetzten Rechtschreibung."

Herr Küster hat offenbar noch nichts mit den deutschen Reichsbehörden zu thun gehabt, sonst würde er wissen, dass diese noch heute die alte Rechtschreibung haben und dass z. B. das officielle Patentblatt in deutschen Lettern gedruckt wird.

F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. 3. Aufl. (Berlin 1902.)

Besonders eingehend und kritisch ist die Abwasserfrage besprochen.

M. Fürst: Ueber den Tod durch giftige Gase (Berlin, Vogel & Kreienbrink).

F. A. Fürer: Salzbergbau und Salinenkunde (Braunschweig, Vieweg u. Sohn).

H. Hirzel: Katechismus der Chemie. 8. Aufl. (Leipzig, J. J. Weber).

A. Gimbel und K. Almenräder: Chemische Aequivalenztabellen (Hannover, Gebr. Jänecke). Pr. 3 Mk.

J. H. van't Hoff: Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers. (Aus „Sitzungsbericht d. preuss. Akad. d. Wiss.") (Berlin, C. Reimer.)

A. Janke: Lehrbuch der Baumaterialien (Cöln, P. Neubner).

E. Jordis: Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen (Halle, Wilhelm Knapp).

Fr. Kohlrausch: Die Energie oder Arbeit und die Anwendungen des elektrischen Stromes (Leipzig, Duncker & Humblot).

Sehr empfehlenswerth.

G. W. A. Kahlbaum: Monographien aus der Geschichte der Chemie; 6. Heft: Ch. Fr. Schönbein (Leipzig, J. A. Barth). Pr. 8 Mk.

Ein sehr werthvoller Beitrag zur Geschichte der Chemie; technisch wichtig sind besonders die Abschnitte Schiessbaumwolle und Nitrification.

L. Kann: Theorie über die Entstehung der Steinkohlen (Heidelberg 1901).

Verf. behauptet: die Steinkohle sei aus riesigen Torfinseln entstanden, welche auf dem fast die ganze Erde bedeckenden Meere schwammen und später in Folge stetiger Erhöhung ihres specifischen Gewichtes auf den Meeresgrund niedersanken. (?)

P. Kersting und M. Horn: Katechismus der chemischen Technologie. 1. Th. (Leipzig, J. J. Weber.)

Kurzer Abriss der technischen Chemie (nicht Technologie). Vieles ist Fischer's Handbuch d. chem. Techn. entnommen, ohne Quellenangabe.

C. Kuhn: Beitrag zur Geschichte der Acetylenindustrie (München, R. Oldenbourg). Pr. 0,8 Mk.

Sonderbare Auffassung einer Geschichtsschreibung.

G. Lieckfeld: Die Petroleum- und Benzinmotoren (München, R. Oldenbourg). Pr. 9 Mk.

Durchaus sachgemäss und empfehlenswerth.

G. Lunge: Zur Geschichte der Entstehung und Entwickelung der chemischen Industrien in der Schweiz (Zürich 1901).

Ein vortrefflicher Beitrag zur Geschichte der chemischen Industrie.

E. Lozé: Les charbons britanniques et leur épuisement (Paris 1900). 2 Bände.

Nach eingehender Besprechung der einschlägigen Verhältnisse kommt Lozé zu dem Schluss, dass die Schätzung der noch entstehenden Massen ergab, dass am Ende des Jahres 1869 noch 146½ Milliarden Tonnen (à 1015 k) bis zur Tiefe von 4000 Fuss (1219 m), 35 Milliarden bei 4000 bis 6000 Fuss und 16½ Milliarden bei 6000 bis 10000 Fuss vorhanden wären. Lozé glaubt, dass bis 4000 Fuss Tiefe

nicht mehr als 81½ Milliarden Tonnen abzubauen sind. — Englische Autoren schätzen die besten und mit mässigen Selbstkosten zu gewinnenden Kohlen auf 15 Milliarden Tonnen, welcher Vorrath voraussichtlich in 50 bis 60 Jahren erschöpft sein würde. Alsdann könnte die Zeit der Schwierigkeiten für Grossbritannien angebrochen sein. (Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands.)

O. Marr: Kosten der Betriebskräfte bei 1- bis 24stündiger Arbeitszeit täglich (München, R. Oldenbourg). Pr. 2,50 Mk.

Recht brauchbar und nützlich.

A. Rössing: Geschichte der Metalle (Berlin, L. Simion).

Vorliegendes Ergänzungsheft zu den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses gibt neben kurzen geschichtlichen Angaben eine knappe Uebersicht über Vorkommen und Gewinnung der Metalle.

M. Rudolphi: Die Molecularrefraction fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ravensberg, O. Maier). Pr. 1,20 Mk.

Beachtenswerth für die Bestimmung der wirklichen Molecularrefraction.

K. Scheid: Die Metalle (Leipzig, Teubner).

Gemeinverständlich.

C. Schnabel: Handbuch der Metallhüttenkunde. 2. Aufl. (Berlin, J. Springer.)

R. Stetefeld: Die Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen (Stuttgart, M. Waag).

B. Weinstein: Thermodynamik und Kinetik der Körper. 1. Bd. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 12 Mk.

Der vorliegende 1. Band behandelt die allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe in vortrefflicher Weise.

Wender: Die Kohlensäure-Industrie. Eine Darstellung der Entwickelung und des gegenwärtigen Standes derselben. (Berlin, Max Brandt.)

Cl. Winkler: Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 3. Aufl. (Leipzig, A. Felix.) Pr. 8 Mk.

In jeder Beziehung vorzüglich.

O. Wallach: Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler (Leipzig, W. Engelmann).

In zwei Bänden liegt hier der Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler vor, versehen mit einem Commentar von J. von Braun. Es ist ein ebenso interessanter als wichtiger Beitrag zur Geschichte der Chemie.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.